



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE
présentée à
l'UNIVERSITE DE NANCY I
pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

Par

Jean-Jacques BRAUN

*COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE
DES TERRES RARES, DU THORIUM ET DE L'URANIUM
DANS LE PROFIL LATERITIQUE D'AKONGO
(Sud-Ouest Cameroun)*

Soutenue publiquement le 24 avril 1991
devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. AJ. HERBILLON, Professeur à l'Université de Nancy I, Président, Rapporteur
M. PAGEL, Directeur de Recherche au C.N.R.S., CREGU, Nancy, Directeur de Thèse
J.P. MULLER, Chargé de Recherche à l'ORSTOM, Paris, Rapporteur
B. GUILLET, Directeur de Recherche au C.N.R.S., Orléans
A. MICHARD, Directeur de Recherche au C.N.R.S., C.R.P.G., Nancy
M. STEINBERG, Professeur à l'Université de Paris-Sud, Orsay

AVANT PROPOS

Ce travail est le fruit de la collaboration entre le Centre de Pédologie Biologique du CNRS, dirigé par Monsieur le Professeur A. J. HERBILLON, et le Centre de Recherches sur la Géologie des Matières Premières Minérales et Energétiques (CREGU), dirigé par Monsieur B. POTY.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à Monsieur le Professeur A. J. HERBILLON pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour l'intérêt constant qu'il a porté à mes travaux.

Je voudrais, tout particulièrement, remercier Monsieur M. PAGEL, qui a dirigé ce travail. Il m'a guidé de manière attentive et exigeante et a su me faire profiter de son expérience. Je lui exprime toute ma gratitude pour m'avoir permis de mener à bien ce travail dans de très bonnes conditions en m'accueillant au sein de son équipe.

Je dois beaucoup à Monsieur B. GUILLET qui a été l'instigateur de ce travail et qui, malgré l'éloignement, a toujours su me consacrer un peu de son temps.

Ce travail a bénéficié des soutiens financiers du Ministère de l'Education Nationale (Bourse de Thèse) et du programme DBT-INSU (AP 89/3828). Je suis également reconnaissant à Messieurs P. MATHIEU et B. VOLKOFF de l'ORSTOM-Yaoundé pour avoir favorisé le déroulement de la mission que j'ai effectuée au Cameroun.

Une telle étude a nécessité l'emploi de techniques sophistiquées. Elle n'aurait pu être menée à bien sans l'accès qui m'a été donné à de nombreux appareils. Aussi, je tiens à remercier, pour leur aide et collaboration, Madame A. MICHARD du CRPG-CNRS, Madame F. ELSASS de l'INRA-Versailles, Monsieur C. ROZIN du Laboratoire d'Hygiène et de Santé Publique (Nancy), Messieurs M. CHAMPENOIS et P. ALLE du CRPG-CNRS, Messieurs J. M. CLAUDE et A. KHOLER du Service de microanalyses de l'Université de Nancy I ainsi que le personnel du Service d'Analyses du CRPG.

Au Centre de Pédologie Biologique, je suis reconnaissant à Mesdames G. VUILLEMIN et B. GERARD ainsi qu'à Messieurs J. ROUILLER, E. JEANROY, M. DOIRISSE et T. FERRAND de m'avoir fait profiter de leurs compétences techniques et de leur gentillesse. Je n'oublie pas mes nombreux amis.

Au Centre de Recherches sur la Valorisation des Minerais, je tiens à remercier Messieurs J. YVON et F. VILLIERAS pour m'avoir cordialement et patiemment initié à la minéralogie quantitative.

Au CREGU, mes remerciements vont tout particulièrement à Messieurs P. LAGRANGE, M. CANALS et G. SULLIVAN mais aussi à tous mes camarades de travail.

Je ne saurais oublier l'accueil qui m'a été fait au Cameroun par Monsieur P. BILONG, Bruno et Jean-Pierre et toute l'équipe de Sciences du Sol de l'Université de Yaoundé. J'en garde un souvenir formidable.

Il me reste à remercier tous ceux qui ont accepté de juger ce travail, Monsieur le Professeur HERBILLON qui me fait l'honneur de présider ce jury, Monsieur M. PAGEL, qui a corrigé ce mémoire, Madame A. MICHARD et Messieurs B. GUILLET, J. P. MULLER et M. STEINBERG.

A Véronique, Emmanuelle et Maxime

TABLE DES MATIERES

RESUME	7
ABSTRACT	8
LISTE DES FIGURES	9
LISTE DES TABLEAUX	13

INTRODUCTION GENERALE

I. MOBILISATION ET REDISTRIBUTION DES ELEMENTS-TRACES DANS LES SOLS : PROBLEMES GENERAUX	17
II. COMPORTEMENT DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES SOLS	18
1. Les terres rares dans le milieu supergène	19
2. L'uranium et le thorium dans le milieu supergène	21
III. INTERET DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM COMME TRACEURS GEOCHIMIQUES DANS LE MILIEU SUPERGENE	21
1. Les terres rares	21
2. L'uranium et le thorium	22
IV. CONSEQUENCES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES	22
1. Intérêt économique	22
2. Prospection géochimique	22
3. Analogie du comportement des terres rares et des actinides naturels avec les isotopes artificiels de l'uranium, du thorium et des transuraniens	23
V. OBJECTIFS DES TRAVAUX	23
VI. PLAN DU MEMOIRE	24

CHAPITRE I : CADRE NATUREL

I. GENERALITES	27
II. PRESENTATION DU PROFIL LATERITIQUE ETUDIE	28
1. Localisation et organisation des sols sur la syénite du site d'Akongo.	28
2. Description du profil de haut de pente étudié	28
3. Le réseau de veines argileuses de la base du profil d'Akongo	33

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES D'ETUDE

I. INTRODUCTION	37
II. ECHANTILLONNAGE DE LA ROCHE MERE ET DES HORIZONS DU SOL LATERITIQUE D'AKONGO	37
1. Roche mère et saprolite	37
2. Plinthite (horizon d'argile tacheté)	38
3. Pétroplinthite et horizon nodulaire meuble	38

III. FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL ET BILANS GEOCHIMIQUES GLOBAUX	38
1. Traitements physiques des échantillons	38
1.1. Préparation et fractionnement granulométrique pour l'analyse des échantillons	38
1.2. Mesures de densité	39
2. Techniques analytiques	39
2.1. Dosage des éléments majeurs et en traces	40
2.2. Dosages des terres rares, de l'uranium et du thorium	40
3. Traitement de l'information	41
3.1. Mode de représentation des résultats pour le fractionnement des terres rares	41
3.2. Calcul de bilans isoélémentaires et isovolumes	43
IV. RECONNAISSANCE DES PHASES MINÉRALES PRIMAIRES ET SECONDAIRES	44
1. Reconnaissance des minéraux majeurs et de leurs produits d'altération	45
2. Recherche des minéraux primaires et secondaires de TR-U-Th par microscopie électronique à balayage (MEB)	45
V. REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINÉRAUX DE LA SYÉNITE	47
1. Démarche proposée	47
1.1. Fractions pondérales des minéraux de la syénite	47
1.2. Fractions pondérales des teneurs de chaque terres rares, de l'uranium et du thorium des minéraux de la syénite	49
2. Compositions chimiques des minéraux de la syénite	49
2.1. Minéraux majeurs	49
2.2. Minéraux accessoires	50
2.3. Traitement de l'information	50
3. Estimation des paramètres modaux de la syénite par la technique du comptage de points	53
4. Dosage de TR-U-Th dans les minéraux de la syénite	54
4.1. Spectrométrie de masse - dilution isotopique (ID-MS = isotopic dilution-mass spectrometry)	54
4.2. Spectrométrie de masse - source d'excitation plasma (ICP-MS = inductively coupled plasma-mass spectrometry)	55
4.3. Dosage des TR dans les zircons par sonde ionique (SI-MS = secondary ions-mass spectrometry)	57
VI. REPARTITION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES PHASES SECONDAIRES VECTRICES.	57

CHAPITRE III : FRACTIONNEMENT ET BILANS GEOCHIMIQUES DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO
--

I. INTRODUCTION	61
II. FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATERITIQUE D'AKONGO	61
1. Les terres rares dans la syénite de référence	61

2. Fractionnement des TR dans le profil d'altération	62
2.1. Distribution des terres rares dans les zones ferrugineuses du profil d'Akongo	63
2.2. Distribution des terres rares dans les veines blanches du saprolite et les taches blanches de la plinthise	65
2.3. Répartition des terres rares entre les fractions granulométriques	68
3. Conclusion	73
III. DISTRIBUTION DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO	73
1. L'uranium et le thorium dans la syénite d'Akongo	73
2. Distribution verticale de l'uranium et du thorium dans le profil d'Akongo	74
3. Distribution de l'uranium et du thorium entre les fractions granulométriques	75
4. Conclusion	77
IV. ESTIMATION DES GAINS OU DES PERTES RELATIFS EN URANIUM ET EN TERRES RARES DANS LE PROFIL PAR L'APPLICATION DES CALCULS DE BILANS ISOVOLUMES ET ISOELEMENTAIRES	77
1. Choix d'un élément immobile par le calcul de bilans isovolumes dans le saprolite	77
2. Bilan isothorium des terres rares, de l'uranium, des éléments majeurs et de quelques éléments traces dans le profil d'Akongo	78
3. Conclusion	84
V. DISCUSSION-CONCLUSION	85
1. Terres rares	85
2. Uranium et thorium	87

CHAPITRE IV : PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES PHASES PRIMAIRES ET DE LEURS PRODUITS D'ALTERATION

I. INTRODUCTION	91
II. INVENTAIRE DES MINERAUX PRIMAIRES ET SECONDAIRES	91
III. RELATION ENTRE LES PHASES PRIMAIRES ET LEURS PRODUITS D'ALTERATION	91
1. Altération des minéraux majeurs	91
1.1. Microcline perthitique et albite	91
1.2. Augite ægyrinique	93
1.3. Actinote	98
1.4. Biotite	98
1.5. Magnétite	98
2. Altération des minéraux accessoires	98
2.1. Zircon	98
2.2. Epidote	99
2.3. Apatite et allanite	99
2.4. Sphène	102

IV. MINÉRAUX SECONDAIRES DE TERRES RARES ET DE THORIUM SANS RELATION AVEC LES PHASES PRIMAIRES	103
1. Florencite	103
2. Cérianite	103
3. Thorianite	103
VI. CONCLUSION	106

CHAPITRE V : REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINÉRAUX DE LA SYENITE

I. INTRODUCTION	109
II. COMPOSITION CHIMIQUE DES MINÉRAUX DE LA SYENITE	109
1. Minéraux majeurs	109
1.1. Albite et microcline	109
1.2. Biotite	110
1.3. Clinopyroxène	110
1.4. Amphibole	112
2. Minéraux accessoires	112
2.1. Apatite	113
2.2. Sphène	114
2.3. Epidote	115
2.4. Allanite	116
III. ESTIMATION DES FRACTIONS PONDERALES DES MINÉRAUX DE LA SYENITE	121
1. Présentation des matrices utilisées dans les calculs	121
2. Calculs	122
2.1. Estimation des fractions pondérales à partir de l'analyse totale de la syénite et des compositions chimiques des minéraux	122
2.2. Estimation de l'analyse totale de la syénite à partir de la composition chimique et de la fraction pondérale des minéraux et comparaison avec l'analyse totale mesurée.	123
3. Discussion-conclusion	124
IV. CONCENTRATION EN TERRES RARES, URANIUM ET THORIUM DES MINÉRAUX DE LA SYENITE	124
1. Terres rares	124
1.1. minéraux majeurs	127
1.2. minéraux accessoires	127
1.3. Discussion-conclusion	129
2. Uranium et thorium	129
2.3. discussion-conclusion	130
V. CONCLUSION : REPARTITION DU STOCK DE TR-U-Th DANS LES MINÉRAUX CONSTITUTIFS DE LA SYENITE	131
1. Terres rares	131
2. Thorium	133

CHAPITRE VI : REPARTITION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES MINERAUX SECONDAIRES PORTEURS

I. INTRODUCTION	137
II. LES PHOSPHATES DE TERRES RARES SECONDAIRES	137
1. Agrégats de "donuts" de florencite	138
1.1. Généralités sur la florencite	138
1.2. Résultats	138
2. Rhabdophane	143
2.1. Généralités	143
2.2. Résultats	143
3. Compositions chimiques de phosphates de terres rares en relation directe avec un cristal altéré d'allanite	144
4. Fractionnement des TR, de U et de Th dans les phosphates secondaires et comparaison avec les principaux porteurs primaires : allanite, sphène et apatite	146
4.1. Comparaison des résultats obtenus sur la florencite, le rhabdophane et l'allanite en microsonde électronique	146
4.2. Comparaison des résultats obtenus sur le sphène, l'apatite, l'allanite et les agrégats de florencite en spectrométrie de masse	148
4. Conclusion	149
III. LA CERIANITE DES VEINES BLANCHES HALLOYSITIQUES	150
1. Généralités	150
2. Résultats	150
3. Conclusion	151

INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

I. INTRODUCTION	155
II. CADRE GEOCHIMIQUE DU PROFIL D'AKONGO	155
III. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DU THORIUM ET DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATERITIQUE D'AKONGO	158
1. Mouvement et fractionnement du thorium et des terres rares à l'échelle du profil : influence des conditions pédodynamiques	158
1.1. Au niveau de l'horizon nodulaire meuble	158
1.2. Au niveau de la pétroplinthite et de la plinthite	159
1.3 Au niveau du saprolite	160
2. Contribution au stock d'uranium, de thorium et de terres rares des minéraux de la syénite : influence de la paragenèse des minéraux accessoires	161
3. Libération de l'uranium, du thorium et terres rares dans le profil : influence de l'altérabilité relative des phases primaires	162

4. Mode de formation des minéraux secondaires porteurs de terres rares : influence du confinement des solutions sur la précipitation des phosphates secondaires et de la cérianite	163
4.1. Précipitation de cérianite au niveau des veines blanches les plus colmatées de la partie médiane du saprolite	163
4.2. Précipitation de florencite et de rhabdophane au niveau de la syénite pourrie	164
5. Relation entre le fractionnement des terres rares dans les différents domaines du saprolite et de la plinthite et celui des minéraux porteurs secondaires et primaires reliques.	165
BIBLIOGRAPHIE	171
ANNEXE 1A-B	181
ANNEXE 2	187
ANNEXE 3	205
ANNEXE 4	209
ANNEXE 5	213
ANNEXE 6	219
ANNEXE 7	231

RESUME

La géochimie et la minéralogie du thorium, de l'uranium et des terres rares ont été étudiées dans un profil latéritique développé aux dépens d'une syénite (Akongo, Sud-Ouest Cameroun).

Le thorium a été utilisé en tant qu'élément invariant dans les calculs de bilans isoélémentaires. Dans le saprolite, les bilans isovolumes comparés du thorium, du zirconium et du titane montrent que le thorium est l'élément le plus approprié aux calculs de bilans isoélémentaires. Dans la roche mère, le thorium est contrôlé par les minéraux accessoires suivants : allanite, épidote, sphène et apatite. Ces minéraux sont détruits dès les premiers stades de l'altération saprolitique. Le thorium libéré est immobilisé *in situ* sous forme de thorianite (ThO_2).

Dans l'échantillon de syénite le plus frais qui a servi de référence dans cette étude, l'uranium est déjà mobilisé et accumulé dans les cristaux d'augite ægyrinique. Les minéraux accessoires, habituellement riches en uranium (allanite, sphène) sont très pauvres. Etant donné que, dès le saprolite, la totalité de l'augite ægyrinique est détruite, l'uranium qu'elle contenait est évacué hors du profil. La mobilité de cet élément est comparable à celle des alcalins et des alcalinoterreux les plus mobiles dans cet environnement (Na, Ca, Mg).

Dans les différentes zones du profil latéritique, les terres rares ont un comportement contrasté. La majeure partie des terres rares est évacuée des horizons supérieurs riches en fer ; la partie restante montre un appauvrissement marqué en terres rares intermédiaires comparé à la syénite. Dans la zone de battement de la nappe phréatique (saprolite et plinthite), les terres rares peuvent être accumulées de façon absolue dans deux types d'environnements. Le premier correspond aux zones argileuses où les solutions du sol ont un temps de résidence plus long lors de la vidange de la nappe : taches blanches de la base de la plinthite et veines blanches du sommet du saprolite, enrichies en terres rares intermédiaires par rapport à la syénite de référence, et veines blanches du milieu du saprolite, enrichies en terres rares légères surtout en cérium. Le second correspond à la syénite pourrie et aux veines blanches très poreuses de la base du saprolite. Dans ces zones, l'enrichissement des produits d'altération en terres rares légères est particulièrement net. Les terres rares lourdes sont évacuées. Ceci aboutit à un enrichissement en terres lourdes par rapport à la syénite des eaux des marigots drainant les collines syénitiques.

Le bilan de distribution des terres rares dans les minéraux de la syénite montre que l'allanite, l'épidote, le sphène et l'apatite contrôlent au moins 70% du stock de terres rares légères et seulement 40% du stock de terres rares lourdes. Comme ces phases sont détruites dès les premiers stades de l'altération, la majorité des terres rares de la syénite sont libérées dans le sol et auront un comportement directement influencé par les processus pédogénétiques. Les terres rares légères sont immobilisées sous forme de florencite et, plus rarement, de rhabdophane. Les fortes accumulations en Ce des veines blanches halloysitiques de la partie médiane du saprolite induisent de remarquables anomalies positives. Elles sont dues à la présence de cérianite (CeO_2). Jusqu'à 3000 ppm de Ce peuvent être présents dans les échantillons de veines. Ces zones représentent d'anciennes diaclases remplies par du matériel argileux, principalement halloysitique, lessivé des horizons sus-jacents ou bien néoformé. Les anomalies positives en Ce sont le résultat (1) de la libération en solution des terres rares trivalentes pendant les périodes d'engorgement, (2) de l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} lorsque les conditions oxydantes reviennent pendant la vidange de la nappe et (3) du dépôt de cérianite en recouvrement des tubes d'halloysite. Les autres terres rares restant en solution peuvent précipiter plus loin sous forme de florencite et de rhabdophane présentant des anomalies négatives en Ce.

ABSTRACT

The REE-U-Th geochemistry and mineralogy have been studied in a lateritic profile derived from a syenite (Akongo, SW Cameroon).

Changes in elemental abundances in the soil samples relative to those in the parent rock during the weathering process have been documented. Comparison of the compositional change of Zr, Ti, and Th as a function of the apparent density of the different zones of the saprolite has shown that Th is the least mobile element. The concentration of thorium was therefore considered as invariant relative to the concentrations of the other elements in mass balance calculations. The thorium content of the syenite is controlled essentially by accessory minerals (allanite, epidote, titanite, apatite). Although these minerals are completely weathered within the saprock, thorium is immobilized as thorianite (ThO_2).

The uranium content of accessory phases is very low in the syenite sample used as an internal reference in this study. It is proposed that the syenite may have been somewhat altered in a process that mobilized uranium and subsequently concentrated it in ægirine augite. The U mobility is comparable to that of the most mobile alkaline and alkaline earths : Na, Ca and Mg.

The REE have a contrasted behavior within the different zones of the profile. The majority of the REE is leached in the iron-rich upper horizons. The syenite-normalized patterns of these horizons are depleted in MREE. Where the groundwater table moves (saprolite and mottled clay horizon), the REE are accumulated in the following environments :

1- clayey zones in which the soil solutions have a longer residence time during water table discharge : the white spots of the mottled clay horizon and the white seams of the upper part of the saprolite are enriched in MREE compared to the syenite whereas the white seams of the middle part of the saprolite are enriched in LREE, especially in Ce.

2- white seams located at the bottom of the saprolite and the saprock : the weathered residual products are enriched in LREE and depleted in HREE and sampled waters are enriched in HREE relative to the syenite host-rock.

The REE mass balance calculation for host-rock minerals shows that at least 70% of the LREE and 40% of the HREE of the syenite are found in allanite, epidote, titanite and apatite. These accessory phases represent about 2 wt% of the whole rock and are destroyed within the first stages of weathering. Most of the REE are released in the soil and are directly influenced by pedogenetic processes. LREE are found in florencite and, more rarely, rhabdophane. Strong positive Ce-anomalies of the middle seams of the saprolite are due to the presence of cerianite (CeO_2) where up to 3000 ppm Ce may be present. The seams are old joints where clayey materials have been both deposited and precipitated *in situ*. Cerianite is present as very fine coatings on halloysite tubes in iron-free domains. Positive Ce anomalies are interpreted as the result of the following process : (1) REE leaching in a reducing environment , (2) oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} in an oxidizing environment and (3) deposition of cerium as cerianite. The precipitation of florencite or rhabdophane, which show negative Ce-anomalies, accounts for some of the remaining REE found in solution.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : CADRE NATUREL

Figure I-1 : localisation de la zone étudiée.

Figure I-2 : courbe ombro-thermique de la région de Yaoundé (d'après OMOKO, 1984).

Figure I-3 : cartes géologique et pédologique du site d'Akongo d'après BILONG (1988). Localisation du profil étudié et de l'endroit où ont été échantillonnées les eaux du marigot drainant les collines syénitiques.

Figure I-4 : A- organisation de la couverture latéritique sur la syénite d'Akongo ; B- oscillations saisonnières de la nappe phréatique superficielle.

Figure I-5 : description du profil de haut de pente sur la syénite d'Akongo.

Figure I-6 : photographie de la base du profil d'Akongo montrant la localisation des veines blanches halloysitiques.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES D'ETUDE

Figure II-1 : principales émissions secondaires produites par un faisceau d'électrons bombardant une surface d'échantillon.

Figure II-2 : représentation de projections typiques de variables dans le plan factoriel.

Figure II-3 : spectre ICP-MS d'apatite dissoute dans une solution acide. Balayage montrant les isotopes et les interférences isobariques pour les terres rares lourdes (de Gd à Tm).

CHAPITRE III : FRACTIONNEMENT ET BILANS GEOCHIMIQUES DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO

Figure III-1 : domaine de variation des concentrations en TR de dix échantillons de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf (d'après les données d'EDIMO, 1985).

Figure III-2 : spectres de TR normalisés à la syénite (SYF) pour : A- le saprolite : syénite pourrie (SYP) et arène syénitique (SAJ et SAR), B- les taches rouges de la plinthise (PLTRa, b, c), C- la pétroplinthise (PPL) et l'horizon nodulaire meuble (nodules (NODHNM) et matrice (MATHNM)).

Figure III-3 : spectres de TR normalisés à la syénite (SYF) pour : A- les veines blanches de la base du saprolite (VB10 et 11), B- les veines blanches de la partie médiane du saprolite (VB3, 4, 5, 6, 7, 8, 9), C- les veines blanches du sommet du saprolite (VB1 et VB2) et les taches blanches de la plinthise (PLTBa, b, c).

Figure III-4 : évolution du rapport $(La/Yb)_{sy}$ en fonction de Ce/Ce^* pour les différentes zones du saprolite (veines blanches et arène syénitique).

Figure III-5 : spectres de TR normalisés à la syénite des différentes fractions granulométriques et de l'échantillon global de la syénite pourrie (A), du saprolite jaune (B) et du saprolite rouge (C).

Figure III-6 : spectres de TR normalisés à la syénite des différentes fractions granulométriques et de l'échantillon global de la plinthise (A), de la pétroplinthise (B) et de l'horizon nodulaire meuble (C).

Figure III-7 : distribution des TR légères et des TR lourdes en fonction des fractions granulométriques pour la syénite pourrie et l'arène syénitique (A et B) et pour la plinthise, la pétroplinthise et l'horizon nodulaire meuble (C et D).

Figure III-8 : distribution verticale de l'U (A) et du Th (B) dans le profil d'Akongo.

Figure III-9 : distribution de l'U dans les fractions granulométriques de la plinthise, de la pétroplinthise et de l'horizon nodulaire meuble.

Figure III-10 : distribution du Th dans les fractions granulométriques du saprolite (A) et de la plinthite, de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble (B).

Figure III-11 : comparaison du comportement du Ti, du Zr et du Th lors de l'altération isovolume de la syénite d'Akongo.

Figure III-12 : bilan isotherium de l'uranium dans le profil latéritique d'Akongo.

Figure III-13 : bilan isotherium des terres rares légères et lourdes dans le profil latéritique d'Akongo.

CHAPITRE IV : PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES PHASES PRIMAIRES ET DE LEURS PRODUITS D'ALTERATION

Figure IV-1 :

- A - Aspect de l'altération des cristaux de microcline perthitique.
- B - Plasma argileux halloysitique entourant un cristal de microcline altéré.
- C - Figures d'altération losangiques des grains de magnétite.
- D - Morphologie caractéristique d'un grain de zircon provenant de la syénite fraîche.
- E - Grain de zircon partiellement dissout provenant d'une veine blanche halloysitique.
- F - Vue en lame mince montrant l'association entre un grain partiellement altéré d'apatite et des cristaux d'allanite.

Figure IV-2 : aspect du pyroxène coronitisé par l'amphibole, la biotite et la magnétite dans la syénite.

Figure IV-3 :

- A - Cavités de dissolution losangiques dans un cristal d'apatite.
- B - Parois résiduelles d'apatite montrant des bourgeonnements de "donuts" de florencite.
- C - Altération concomitante d'allanite et d'apatite.
- D - Spectre en énergie dispersive de la florencite.
- E - Vue en coupe d'un agrégat de "donuts" bien individualisés de florencite.
- F - Agrégat de "donuts" de florencite. Détail de la surface.

Figure IV-4 : spectre de diffraction des rayons-X de la fraction magnétique concentrant la florencite obtenue dans la syénite pourrie.

Figure IV-5 :

- A - Association sphène-allanite-apatite en cours d'altération : (1) allanite, (2) allanite altérée, (3) florencite.
- B - Spectres en énergie dispersive des zones 1, 2 et 3.
- C - Figures de dissolution d'un cristal subautomorphe de sphène (Sph) entouré d'apatite (Ap), d'allanite (All) et de microcline (Mi).
- D - Vue de détail de la zone altérée du grain de sphène montrant les oxydes de Ti zonés (An : anatase) et les amas de florencite (Fl).

Figure IV-6 :

- A - Cristaux de florencite en chaîne à la limite entre un microdomaine poreux (1) du saprolite et une veine blanche halloysitique (2).
- B - Détail de la zone de contact entre le milieu riche en florencite et la veine halloysitique.
- C - Aspect de la porosité intraagrégat des veines blanches dans laquelle précipite la cérianite.
- D - Distribution de la cérianite dans les pores halloysitiques.
- E - Cristal aux contours irréguliers de thorianite (Th).
- F - Spectre en énergie dispersive de la thorianite.

CHAPITRE V : REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINERAUX DE LA SYENITE

Figure V-1 : ACP réalisée sur 33 analyses d'augite ægyrinique.

Figure V-2 : ACP réalisée sur 14 analyses d'actinote.

Figure V-3 : ACP réalisée sur l'ensemble des analyses de sphène (SJO et SJT).

Figure V-4 : microphotographies (MEB-électrons rétrodiffusés) de grains d'allanite (A et B). En dessous de chaque photographie, les répartitions en Ce, La, Nd, Si, Fe, Ca et Al sont représentées le long des traversées T1 et T2.

Figure V-5 : ACP réalisée sur l'ensemble des analyses d'allanite (A et B), sur les zones Z1 (C et D) et sur les zones Z2 (E et F).

Figure V-6 : relation linéaire entre La+Ce et Ca (A), La+Ce et Nd (B), La+Ce et Mg+Ti (C) et Nd et Mg+Ti (D) dans les zones Z1 et Z2 de l'allanite.

Figure V-7 : spectre de TR de chacun des minéraux de la syénite d'Akongo : A- normalisé à la moyenne des chondrites CI, B- normalisé à la syénite.

Figure V-8 : concentrations cumulées en TR des minéraux exprimées en pourcentage du stock initial de la roche mère.

Figure V-9 : répartition du Th dans les minéraux de la syénite.

CHAPITRE VI : DISTRIBUTION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES PHASES SECONDAIRES PORTEUSES

Figure VI-1 : ACP réalisée à partir de 191 analyses de "donuts" de florencite.

Figure VI-2 : localisation des phosphates alumineux des "donuts" dans le tétraèdre Fc-Cn-Gx-Gz.

Figure VI-3 : microphotographie (MEB-électrons rétrodiffusés) du grain corrodé d'allanite et emplacements des traversées 1 et 2 (A), répartition des éléments dans la traversée 1 (B) et répartition des éléments dans la traversée 2 (C).

Figure VI-4 : spectres normalisés aux chondrites CI des minéraux secondaires phosphatés et de l'allanite dosés en microsonde électronique.

Figure VI-5 : spectres normalisés aux chondrites CI des principaux minéraux accessoires porteurs de TR et des agrégats de "donuts" composés majoritairement de florencite-(Ce).

Figure VI-6 : ACP réalisée sur 15 analyses de domaines halloysitiques riches en cérianite.

INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Figure VII-1 : caractéristiques pédodynamiques du profil latéritique d'Akongo.

Figure VII-2 : comportement des terres rares et du thorium dans le profil latéritique d'Akongo d'après l'étude géochimique de l'ensemble du profil et l'étude minéralogique du passage roche mère-saprolite (arène et veines blanches halloysitiques).

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

Tableau 1 : meilleurs analogues naturels des radionucléides toxiques du groupe des actinides et des lanthanides.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES D'ETUDE

Tableau II-1 : erreur relative (ER), en %, sur les éléments majeurs et en trace et limite de détection (LD), en ppm, pour les éléments en trace dosés en ICP-AES en mode simultané (d'après GOVINDARAJU, 1980).

CHAPITRE III : FRACTIONNEMENT ET BILANS GEOCHIMIQUES DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO

Tableau III-1 : concentrations en terres rares de la syénite de la fosse étudiée (SYF), de dix échantillons de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf (1 à 10) (d'après les données d'EDIMO, 1985) et de la moyenne des chondrites CI (d'après EVENSEN et al., 1978).

Tableau III-2 : concentrations de dix terres rares des échantillons des syénites fraîche et pourrie (SYF et SYP), d'arène syénitique (SAJ et SAR), des taches rouges de la plinthisite (PLTRa, b, c), de pétroplinthisite (PPL) et de l'horizon nodulaire meuble [nodules (NODHNM) et matrice (MATHNM)].

Tableau III-3 : concentrations de dix terres rares des échantillons de veines blanches du saprolite (VB) et des taches blanches de la plinthisite (PLTBa, b, c).

Tableau III-4 : concentrations en dix terres rares des fractions granulométriques des différents horizons et des échantillons globaux (< 2 mm).

Tableau III-5 : concentrations en uranium et en thorium des différentes zones du profil d'Akongo et rapport U/Th (sd = seuil de détection).

Tableau III-6 : concentrations en uranium et thorium des fractions granulométriques et des échantillons globaux des différentes zones du profil d'akongo et rapport U/Th.

Tableau III-7 : Gains et pertes (en pourcent) de Ti, Zr et Th dans les différentes zones du saprolite déduits du raisonnement isovolume.

Tableau III-8 : bilan isothorium pour les éléments majeurs.

Tableau III-9 : bilan isothorium pour les éléments-traces.

Tableau III-10 : bilan isothorium pour l'uranium et les terres rares.

Tableau III-11 : mobilité des éléments majeurs et en trace comparé au comportement de l'uranium, des terres rares légères et des terres rares lourdes d'après les calculs isothorium.

CHAPITRE IV : PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES PHASES PRIMAIRES ET DE LEURS PRODUITS D'ALTERATION

Tableau IV-1 : phases minéralogiques de la syénite d'Akongo et des produits d'altération saprolitique.

Tableau IV-2 : relations génétiques entre les phases primaires de la syénite et secondaires de l'arène et des veines blanches.

CHAPITRE V : REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINERAUX DE LA SYENITE

Tableau V-1 : composition chimique moyenne et formule structurale des minéraux majeurs de la syénite.

Tableau V-2 : erreur relative (en %) sur les terres rares dosées à la microsonde.

Tableau V-3 : composition chimique et formule structurale de l'apatite, du sphène (SJO et SJT), de l'épidote et de l'allanite (Z1, Z2 et moyenne).

Tableau V-4 : matrice des compositions chimiques moyennes des minéraux de la syénite d'Akongo.

Tableau V-5 : matrices des fractions pondérales moyennes mesurées au compteur de points (X_{mes}) et estimées par ajustement avec la technique des moindres carrés (X_{est}).

Tableau V-6 : analyses totales, en %, mesurées (Y_{mes}) et estimées (Y_{est}).

Tableau V-7 : concentrations en ppm des terres rares des minéraux de la syénite d'Akongo.

Tableau V-8 : concentrations en ppm de l'uranium et du thorium et rapport U/Th des minéraux de la syénite.

Tableau V-9 : contribution de chaque minéral (en %) au stock de terres rares et de thorium de la syénite.

CHAPITRE VI : DISTRIBUTION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES PHASES SECONDAIRES PORTEUSES

Tableau VI-1 : erreurs relative (en %) sur les éléments dosés dans les "donuts" pour différents niveaux de concentrations.

Tableau VI-2 : formules structurales estimées d'après les moyennes des analyses des treize agrégats de "donuts".

Tableau VI-3 : compositions chimiques moyennes estimées des phosphates alumineux des "donuts" des agrégats 1 à 13.

tableau VI-4 : composition chimique et formule structurale de deux analyses de rhabdophane.

Tableau VI-5 : concentrations en TR, en U et en Th des "donuts" de florencite, de l'allanite, de l'apatite et du sphène.

INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

Tableau VII-1 : contributions possibles au stock de terres rares d'un échantillon de sol développé sur une roche cristalline.

INTRODUCTION GENERALE

I. MOBILISATION ET REDISTRIBUTION DES ELEMENTS-TRACES DANS LES SOLS : PROBLEMES GENERAUX

De par sa position à l'interface atmosphère-biosphère-lithosphère, le sol constitue une zone de mobilisation et de redistribution complexe des éléments chimiques, primordiale dans le cycle géochimique global. En effet, l'altération par les eaux météoriques des roches à l'affleurement gouverne, en grande partie, la composition chimique des eaux continentales et des océans (STUMM et MORGAN, 1981). La vitesse et la nature de l'altération sont extrêmement variables et dépendent de nombreux paramètres tels que le type de roche-mère, la topographie, le climat et l'activité biologique.

Lorsque l'on désire comprendre le comportement dynamique d'un élément-trace lors de la pédogénèse, il s'avère nécessaire de connaître les modalités (1) de sa mobilisation suite à l'altération par les solutions du sol des différentes phases constitutives de la roche mère qui le contiennent et (2) de sa redistribution dans les différents horizons du sol (PEDRO et DELMAS, 1970 ; NORRISH, 1975 ; MIDDELBURG et al. 1988).

La mobilisation d'un élément-trace est, en premier lieu, influencée par sa distribution dans la roche mère. En effet, l'élément peut occuper, en fonction de son rayon ionique et de son nombre de coordination, différents sites cristallographiques. Il peut être (1) dispersé au sein de la structure des minéraux majeurs (a) suivant les principes de la substitution diadochique ou bien (b) piégés dans les défauts du réseau cristallin, (2) dispersé dans la phase vitreuse, dans le cas des roches volcaniques, (3) concentré dans des minéraux propres, le plus souvent accessoires, ceux-ci étant susceptibles d'être localisés, dans certains cas, en inclusion dans les minéraux essentiels, ou encore (4) adsorbé dans les microfissures et aux interfaces des minéraux essentiels. La libération de l'élément-trace est fonction de l'altérabilité relative des phases qui le contiennent. La dissolution des phases primaires peut être congruente et libérer tous les éléments ou incongruente et ne libérer préférentiellement que certains éléments. Il est clair que la cinétique de dissolution des phases primaires fait que les éléments sont libérés de façon progressive. Cette cinétique peut être extrêmement lente. Dans le cas de certains minéraux accessoires stables lors de l'altération et qui concentrent un ou plusieurs éléments-traces, il est possible d'aboutir à une accumulation relative de ces éléments dans des zones localisées du sol.

Le facteur le plus important qui régit la redistribution des éléments dans les sols est l'eau météorique. En effet, celle-ci joue le rôle de moteur de l'altération car elle sert, d'une part, de réacteur pour les échanges de matière en solution et, d'autre part, de transporteur pour les échanges de matière en suspension. Une fois l'élément-trace libéré de ses différents sites cristallographiques, sa redistribution est contrôlée, non plus uniquement par ses caractéristiques cristallochimiques (rayon ionique, nombre de coordination ...), mais par ses propriétés physico-chimiques en solution aqueuse (constante d'acidité, potentiel d'oxydo-réduction, produit de solubilité des composés secondaires dans lesquels il entre, constante de stabilité des complexes éventuels avec des ligands organiques ou minéraux ...). Ce sont ces dernières propriétés qui permettent de connaître l'état sous lequel se trouve l'élément-trace en fonction des conditions du milieu ambiant (pH, Eh, force ionique, présence de ligands organiques et/ou minéraux, présence de sites d'échange sur les minéraux argileux, les oxydes et les oxyhydroxydes). D'un point de vue dynamique, les paramètres importants dans la redistribution de l'élément-trace

sont (1) les flux d'eau qui passent à travers le profil et (2) le temps de résidence de l'eau dans les différents compartiments du sol. Les flux d'eau sont susceptibles de transporter de grandes quantités d'espèces dissoutes à des concentrations très faibles et des particules solides sur ou dans lesquelles l'élément-trace peut être retenu. Le temps de résidence de l'eau dans le sol agit sur (1) le confinement et le Eh des solutions et (2) sur les cinétiques des réactions à l'interface eau/roche. En couplant les deux paramètres que sont le transport et le milieu confiné, il est possible d'aboutir à des concentrations absolues localisées d'éléments-traces. Dans les sols, par exemple, il est courant d'avoir lixiviation et/ou lessivage d'un élément-trace des parties sommitales bien drainées et accumulation dans les zones confinées de la base d'un profil ou d'une toposéquence.

Afin d'étudier le comportement au cours de la pédogénèse et d'élaborer des bilans de transfert pour un élément-trace donné, l'une des voies possibles est de choisir un matériel parental et un type d'altération où les témoins des phénomènes de mobilisation et de redistribution sont identifiables. Pour de telles études, les sols latéritiques développés aux dépens de roches plutoniques sont des objets de choix. En effet, l'altération latéritique, localisée dans la zone intertropicale, correspond à un type de pédogénèse dans laquelle les éléments chimiques ont un comportement dynamique contrasté. Par le volume que ces formations représentent, les latérites doivent être prises en compte dans l'évolution géochimique globale de la planète. Favorisée par des températures et des précipitations importantes, l'altération intense par les eaux météoriques chargées en CO₂ aboutit à une redistribution importante des éléments constitutifs des roches mères avec (1) évacuation totale de certains éléments (alcalins, alcalinoterreux, une partie de la silice...) vers les nappes, les rivières et les océans et (2) accumulation sur place des minéraux résiduels et des éléments les moins mobiles rapidement piégés dans les minéraux secondaires tel que aluminosilicates 1:1 (kaolinite, halloysite), oxydes et oxyhydroxydes de fer, d'aluminium et parfois de manganèse. Dans de tels milieux, s'il est extrêmement délicat d'aboutir à un bilan minéralogique d'un élément-trace donné, il est possible, cependant, de calculer un bilan de masse global à l'échelle du profil. D'autre part, le choix d'un substratum constitué par une roche plutonique est appréciable car celle-ci est généralement constituée d'un nombre restreint de minéraux bien cristallisés et elle est plus homogène qu'une roche métamorphique ou sédimentaire. Il est possible, si l'on dispose de techniques d'analyse et d'identification performantes, de définir la contribution de chacun des minéraux au stock global de l'élément-trace choisi et de suivre l'altération des phases les plus importantes pour l'élément choisi.

II. COMPORTEMENT DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES SOLS

Dans la croûte terrestre, les terres rares (TR), l'uranium (U) et le thorium (Th) apparaissent généralement à l'état d'éléments-traces. Les TR, du La au Lu, ont des propriétés chimiques très voisines. Dans les conditions naturelles, elles se comportent comme un groupe cohérent d'éléments lorsqu'elles sont trivalentes. Cependant deux exceptions existent : (1) en conditions réductrices, l'Eu³⁺ peut acquérir l'état d'oxydation 2+ et, (2) en conditions oxydantes, le Ce³⁺ peut acquérir l'état d'oxydation 4+. Ce comportement particulier induit des anomalies dans la distribution de ces deux éléments dans différents milieux naturels. L'U peut exister à l'état d'oxydation 4+, 5+ et 6+ en solution tandis que, seul, l'état de valence 4+ existe pour le Th (cf **annexe 1-A**).

Dans la plupart des minéraux, les TR, l'U et le Th ont un nombre de coordination (NC) de 8. L'analogie le plus proche avec lequel ils peuvent se substituer dans les réseaux cristallins est le Ca^{2+} (cf annexe 1-B). Dans les roches ignées et métamorphiques, la distribution de ces métaux de transition interne est essentiellement contrôlée par les minéraux accessoires dont la proportion est souvent inférieure au pour-cent (EXLEY, 1980 ; SPEER et al., 1981 ; FOWLER, 1981 ; FOURCADE et ALLEGRE, 1981 ; GROMET et SILVER, 1983 ; GUTHRIE et KLEEMAN, 1986 ; SCHALTEGGER et KRAHENBUHL, 1990). Ceux-ci peuvent contenir de 60 à 90% du stock total des lanthanides et des actinides de la roche. Les minéraux accessoires les plus courants sont la monazite, le xénotime, l'allanite, l'apatite, le sphène, l'uraninite, la thorite et le zircon mais d'autres espèces peuvent être rencontrées, en particulier dans les roches alcalines. Dans ces minéraux accessoires, les TR sont fractionnées différemment (FLEISCHER, 1965 ; ADAMS, 1968 ; FLEISCHER et ALTSCHULER, 1969). La monazite, l'apatite et l'allanite concentrent préférentiellement les TR légères (LREE = light rare earth elements) tandis que le xénotime et le zircon concentrent les TR lourdes (HREE = heavy rare earth elements). Dans les minéraux majeurs, les teneurs en TR, U et Th sont très faibles. Cependant les feldspaths peuvent accueillir dans leur structure l' Eu^{2+} en substitution du Sr^{2+} . Hormis cette exception, les TR sont généralement sous forme trivalente dans les minéraux des roches ignées et métamorphiques. Quand à l'U et au Th, ils sont généralement sous forme tétravalente bien qu'une fraction de l'U peut être hexavalent.

Le comportement des lanthanides et des actinides naturels en milieu supergène surtout en ce qui concerne les modalités de leur libération lors de la dissolution des phases accessoires et de leur redistribution dans les sols reste encore mal connu.

1. Les terres rares dans le milieu supergène

Les eaux superficielles ont des concentrations en TR extrêmement faibles. Avec des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g/l}$, les eaux de rivières sont généralement plus concentrées que les eaux marines dont les concentrations sont de l'ordre de $10^{-3}\mu\text{g/l}$. Les spectres de TR caractéristiques des eaux marines actuelles montrent (1) un enrichissement en TR lourdes, dû à la plus grande stabilité des complexes que forment celles-ci avec les ligands tels que les carbonates, les sulfates ... (GOLDBERG et al., 1963 ; TURNER et al., 1981 ; WOOD, 1990) et (2), très souvent, une anomalie négative en Ce. L'appauvrissement important en Ce de l'eau de mer en profondeur est attribué à l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} (GOLDBERG, 1961 ; CARPENTER et GRANT, 1967) et à son incorporation dans les nodules ferro-manganésifères sous forme d'oxyde cérique très insoluble (CeO_2) (PIPER, 1974 ; MICHARD et RENARD, 1975 ; ELDERFIELD et al., 1981 ; TLIG, 1982). ELDERFIELD et al. (1990) ont montré que les processus qui contrôlent la distribution des TR dans les océans opèrent également dans les eaux continentales (enrichissement en TR lourdes, anomalies négatives en Ce dans certaines rivières alcalines). Ils observent (1) que le facteur le plus déterminant dans le contrôle de la solubilité des TR est le pH des eaux : plus il est faible, plus les concentrations en TR sont élevées, et (2) que la distribution des TR dans les eaux de rivières est indépendante de la distribution originelle dans les roches mères drainées et n'est régie que par la chimie des solutions. Les deux synthèses récentes précédemment citées, celle d'ELDERFIELD et al. (1990), portant sur le devenir des TR dans les eaux douces, estuariennes et marines et celle de WOOD (1990) ayant trait au comportement des TR en solution aqueuse à basse température, font état du manque de données sur le

comportement des TR dans les sols et, plus particulièrement, du fractionnement du Ce. Ce comportement pourrait peut-être expliquer, en partie, les signatures géochimiques des TR observées dans les eaux.

Cependant, selon NESBITT (1979), DUDDY (1980), HUMPHRIS (1984), MIDDLEBURG et al. (1988) et McLENNAN (1989), les TR sont mobiles lors de la pédogenèse mais sont redistribuées dans les profils d'altération plutôt que transportées sur de grandes distances en solution. Si elles le sont, leur transport se fera préférentiellement sous forme particulaire (McLENNAN, 1989). Habituellement, les produits d'altération montrent un enrichissement en TR légères et un appauvrissement en TR lourdes (BALASHOV et al., 1964 ; RONOVOV et al., 1967). Le fractionnement des TR dans les sols est directement lié au facteur minéralogique (NESBITT, 1979) bien que la solubilité des complexes de TR légères et de TR lourdes joue un certain rôle.

Quelques études portent plus spécifiquement sur le comportement des TR en milieux latéritiques (STEINBERG et COURTOIS, 1976 ; TOPP et al., 1984 ; DUDDY, 1980 ; TRESCASES et al., 1986 ; FORTIN, 1990, MARKER et DE OLIVEIRA, 1990 ; MELFI et al., 1990 ; SOUBIES et al., 1990). Il ressort de ces études que les TR sont redistribuées à l'échelle du profil. En général, les TR sont lixiviées des parties sommitales par hydrolyse et elles s'accumulent à la base du profil où les solutions rencontrent des conditions plus confinées (élévation du pH, de la force ionique ...). Une autre caractéristique des profils d'altération est de montrer un fractionnement particulier du Ce. Dans les sols, les accumulations préférentielles de Ce par rapport aux autres éléments du groupe sont responsables d'anomalies positives. Celles-ci sont indépendantes du substrat sur lequel les sols se développent. Les principales anomalies positives en Ce ont été observées en milieu latéritiques dans de nombreuses régions du globe (STEINBERG et COURTOIS, 1976 ; BONNOT-COURTOIS, 1981 ; FORMOSO et al., 1989 ; BRAUN et al., 1990 ; BOULANGE et al., 1990).

Dans les sols, les minéraux néoformés incorporant les TR et, quelquefois, l'U et le Th sont principalement des phosphates (membres du groupe de la crandallite (florencite), rhabdophane et monazite d'origine supergène) (ADAMS, 1968, 1969 ; VAN WANBEKE, 1977, MARIANO, 1989a et b) ou des carbonates (lanthanite) (FORTIN, 1989) ou bien encore des fluoro-carbonates (bastnaësité) (MARIANO, 1989a et b). Ces minéraux reflètent le fractionnement observé au cours de l'altération à savoir qu'ils concentrent les TR légères et sont appauvris en TR lourdes. La précipitation de ces phases secondaires dépend en tout premier lieu du type de roche mère et de l'environnement chimique spécifique des zones de formation des sols. Le premier, ADAMS (1968) a analysé des cristaux de rhabdophane présentant une forte anomalie négative en Ce. Ceux-ci provenaient de l'altération d'un filon minéralisé d'une zone de cisaillement ayant subi une altération par les eaux météoriques. Il a émis l'hypothèse selon laquelle le rhabdophane pauvre en Ce se serait formé après que le Ce ait été oxydé et précipité sous forme de cérianite (CeO_2) dans d'autres zones, mais ce minéral n'a pas été observé. Plus récemment, MARIANO (1989a) a montré la présence d'aggrégats de cristaux de cérianite dans des sols latéritiques développés aux dépens de carbonatites, roches riches en TR. La cérianite est mélangée soit à des phosphates secondaires du groupe de la crandallite (gorceixite/florencite) ou à de l'anatase (Catalao I et Araxa, Brésil) soit à de la bastnaësité (Cerro Impacto, Venezuela). Ces phases phosphatées ou carbonatées vectrices de TR sont largement déficitaires en Ce. Nous avons montré, dans un précédent travail (BRAUN et al., 1990, **annexe 2**), que l'accumulation de cérianite est responsable des anomalies positives en Ce qui sont présentes dans des sols latéritiques. Cependant, les connaissances sur les phases secondaires de TR sont très fragmentaires.

2. L'uranium et le thorium dans le milieu supergène

Les teneurs en Th dans les eaux superficielles sont extrêmement faibles. Selon KAUFMANN (1969), la concentration en Th des océans est inférieure à 7.10^{-5} µg/l. En ce qui concerne l'U, les concentrations dans les eaux de rivières oscillent entre 0,01 et 6,6 µg/l (SCOTT, 1982). La moyenne se situe autour de 0,3-0,6 µg/l.

Dans les milieux superficiels, Th^{4+} est quasiment immobile car il est extrêmement peu soluble (LANGMUIR et HERMANN, 1980 ; GASCOYNE, 1982). En milieu réducteur, U^{4+} n'est pas soluble dans les conditions naturelles de pH mais il peut être mobilisé en conditions oxydantes sous forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}) (LANGMUIR, 1978).

Au cours de la pédogénèse, l'U et le Th peuvent être redistribués mais de manière différentes. Le Th est presque entièrement transporté sous forme particulaire dans des minéraux résistants insolubles ou adsorbé à la surface des argiles. Au contraire, l'U peut, soit être transporté sous forme de complexe soluble ou bien, comme le Th, piégé dans des minéraux hérités. Les travaux concernant la distribution de l'U et du Th dans les sols témoignent, d'une part, que l'uranium peut être fortement exporté hors des sols ou bien accumulé de manière absolue dans certaines zones des profils tandis que le Th a un caractère fortement résiduel et s'accumule dans les produits d'altération (PLILER et ADAMS, 1962 ; MOREIRA-NORDEMANN et SIEFFERMANN, 1979 ; ROSHOLT, 1982 ; MICHEL, 1984 ; MULLER et CALAS, 1989). L'appauvrissement en U dans le sol est à mettre en relation avec la forte mobilité en condition oxydante de l'ion UO_2^{2+} sous forme de complexes solubles avec les ligands phosphatés et carbonatés [$UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ entre pH 4 et pH 7,5 et $UO_2(CO_3)_n^{(2n-2)-}$ ($n = 1,2,3$) à pH > 7,5] (LANGMUIR, 1978). L'enrichissement en U dans certaines zones des profils serait lié (1) à la perte de masse lors de la pédogénèse (2) à la présence des oxyhydroxydes et d'oxydes de fer sur les surfaces desquels l'U se trouve adsorbé préférentiellement (LANGMUIR, 1978 ; HSI et LANGMUIR, 1985 ; LOWSON et al., 1986), (3) à son insolubilisation par des matières organiques (GASCOYNE, 1982 ; MUNIER-LAMY, 1987) et (4) à la persistance dans le profil de minéraux lourds rélictuels riches en U (zircon, monazite ...).

III. INTERETS DES TR, DE L'U ET DU Th COMME TRACEURS GEOCHIMIQUES DANS LE MILIEU SUPERGENE

1. Les terres rares

Les TR sont des traceurs de choix en milieu supergène du fait de la variation graduelle de leurs propriétés chimiques lorsqu'elles sont trivalentes. Le Ce et l'Eu sont des témoins importants des processus d'oxydoréduction. Bien que beaucoup d'autres éléments puissent être affectés par leur changement d'état d'oxydation (Mn, Fe, Cu, Cr...), le Ce et l'Eu sont uniques car, en définissant une abondance anormale par rapport aux éléments voisins de la série, il est possible de mieux comprendre les processus d'oxydoréduction en relation avec l'ensemble des autres processus chimiques affectant la distribution des autres TR.

L'immobilité relative des TR dans le cycle supergène fait de ces éléments des traceurs potentiels dans certains milieux sédimentaires. En effet, l'allure des spectres de TR étant conservée lors des phases d'érosion et de transport, il est possible d'utiliser ceux-ci pour obtenir des informations d'ordre génétique sur les roches sédimentaires terrigènes (CULLERS et al., 1975, 1987, 1988 ; McLENNAN, 1989).

L'autre milieu supergène dans lequel les TR sont utilisées en tant que traceur géochimique est le domaine marin. Dans l'eau de mer, bien qu'elles soient en très faibles concentrations (de l'ordre de la picomole), les TR permettent de connaître les événements et processus océanographiques et sédimentaires en enregistrant les perturbations qui surviennent au sein de la colonne d'eau d'une masse océanique donnée (ELDERFIELD et GREAVES, 1982 ; FLEET, 1984). Les TR se comportent comme les sels nutritifs tels que phosphates, silicates, carbonates,... et sont appauvries en surface, là où l'activité de la faune et la flore est la plus forte. Le comportement particulier du Ce en fait un bon traceur des conditions oxydoréductrices des milieux océaniques actuels (DE BAAR et al, 1983, 1985a, 1988) ou anciens, enregistrées par les sédiments océaniques (FRYER, 1977 ; WANG et al, 1986 ; LIU et al. 1988 ; HU et al., 1988) et les débris biogéniques (WRIGHT et al., 1987 ; GRANDJEAN et al, 1987).

2. L'uranium et le thorium

Dans la chaîne de désintégration de l'uranium 238, les radioéléments ont des comportements géochimiques très différents. Le système ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th est un marqueur sensible des migrations de l'U dans les environnements géologiques supergènes (ROSHOLT, 1982).

Le Th, de part sa mobilité extrêmement faible en conditions supergènes, est un élément de référence pour les calculs de bilans dans les altérations (CRAMER et NESBITT, 1983) si, toutefois, il est en concentration suffisante dans les roches mères.

IV. CONSEQUENCES ECONOMIQUES ET INDUSTRIELLES

1. Intérêt économique

Les TR, l'U et le Th, sont des éléments d'un intérêt économique important. Les TR sont utilisées dans la fabrication d'alliages spéciaux, de composants électroniques, de céramiques et de supraconducteurs. Le Th, initialement employé, associé au Ce, pour la confection des manchons des lampes à gaz est surtout utilisé sous sa forme oxyde (ThO_2 , thorie) dans la réalisation de réfractaires, de composants électroniques, de céramiques mais aussi comme combustible nucléaire dans les surrégénérateurs, associé à un élément fissile (le Th ne l'étant pas naturellement). L'U est essentiellement utilisé comme combustible nucléaire.

2. Prospection géochimique

L'acquisition de nouveaux concepts pour la prospection géochimique s'avère nécessaire, surtout en milieux superficiels dans lesquels la mobilisation et la redistribution de ces éléments sont mal connues. Le cas des sols latéritiques est à prendre particulièrement en compte car ceux-ci, du fait de l'altération intense dont ils sont le siège, peuvent piéger les TR et des actinides reconnus comme immobiles. Il est donc nécessaire de mieux comprendre les anomalies superficielles en ces éléments dans ce type de sol. Il faut souligner, à propos des TR, que certains gisements exploités sont dus à des concentrations en milieu latéritique (MARIANO, 1989a et b).

3. Analogie du comportement des TR et des actinides naturels avec les isotopes artificiels de U et Th et les transuraniens

La connaissance approfondie du comportement des lanthanides et des actinides naturels en solution est indispensable pour le stockage des produits radioactifs qui est l'un des problèmes actuels majeurs (BROOKINS, 1984 ; KRAUSKOPF, 1986). Le devenir des radionucléides toxiques artificiels, produits par le fonctionnement des centrales nucléaires, peut être comparé à celui d'analogues naturels présentant les mêmes caractéristiques chimiques (rayon ionique, valence, période, solubilité ...) (BROOKINS, 1986 ; KAMINENI, 1986 ; CATHELINÉAU et VERGNEAUD, 1989). Les meilleurs analogues naturels des radionucléides sont l'U, le Th et quelques TR, analogues supérieurs des transuraniens (tableau 1).

ANALOGUES NATURELS	RADIONUCLEIDES ARTIFICIELS
U ⁴⁺	Pu ⁴⁺ , Np ⁴⁺ , U ⁴⁺
U ⁶⁺	Np ⁵⁺ , Pu ⁵⁺ , U ⁶⁺
Th ⁴⁺	Th ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , Ce ⁴⁺
Nd ³⁺ (et TR ³⁺)	Am ³⁺ , Cm ³⁺ , Pu ³⁺
¹⁴⁰ Ce ^{3,4+}	¹⁴⁴ Ce ^{3,4+}

Tableau 1 : meilleurs analogues naturels des radionucléides toxiques du groupe des actinides et des lanthanides.

V. OBJECTIFS DES TRAVAUX

Le comportement des TR, de l'U et du Th lors de l'altération par les eaux météoriques n'est connu que partiellement, surtout d'un point de vue minéralogique. Il est donc intéressant de connaître le devenir de ces éléments suite à l'altération des phases porteuses primaires dans les sols pour les nombreuses raisons précédemment évoquées tels que l'utilité d'accéder à de nouveaux concepts pour la prospection géochimique, d'avoir de nouveaux traceurs de la genèse des sols et de connaître le comportement de ces analogues naturels des radionucléides toxiques pour pallier d'éventuels problèmes de pollution ou de stockage. En ce qui concerne les lanthanides, des synthèses récentes (McLENNAN, 1989 ; BROOKINS, 1989 ; ELDERFIELD et al., 1990 ; WOOD, 1990) font état du manque de données sur leur mobilisation et leur redistribution lors de la pédogénèse pouvant surtout intéresser leur utilisation en tant que traceurs géochimiques.

L'objectif de ce travail est de suivre l'itinéraire des TR, de l'U et du Th dans un profil d'altération latéritique développé sur une roche plutonique banale, c'est à dire sans concentration anormale, en couplant étude géochimique et étude minéralogique. Très peu de travaux de ce genre ont été réalisés sur ces éléments dans les sols. La plupart des études minéralogiques concernent des altérations superficielles de roches mères riches en TR (carbonatite, granitoïdes ...). Le sol choisi, développé aux dépens d'une syénite, est représentatif des principaux

profils d'altération latéritique des zones tropicales (MILLOT, 1964 ; BOCQUIER et al., 1984 ; NAHON, 1987 ; HERBILLON et NAHON, 1988).

Le premier volet de ce mémoire, concerne la mise en évidence (1) du fractionnement des TR, de l'U et du Th et (2) des zones de départ et d'accumulation de ces éléments à l'échelle du profil latéritique. Le fractionnement peut être appréhendé par la connaissance des facteurs d'enrichissement par rapport à la roche mère des échantillons de sols représentatifs des différents domaines des horizons. Les gains et les pertes en éléments seront calculés par la méthode des bilans géochimiques, soit isovolumes dans les horizons où la structure de la roche mère est préservée, soit isoélémentaires dans les zones à structure de sol. Le calcul de bilans isoélémentaires suppose, dans un premier temps, d'identifier l'élément le plus immobile lors de la pédogénèse. Le Th fait partie des quelques éléments très peu mobiles en milieu supergène. Il est susceptible d'être employé pour la réalisation de tels calculs. Son comportement sera comparé aux autres éléments possibles tel que le Ti et le Zr.

Le second volet est consacré à l'étude pétrologique et minéralogique des phases primaires et secondaires. L'étude minéralogique quantitative des minéraux primaires a pour but de répartir le stock de TR, d'U et de Th entre ceux-ci afin de connaître les phases les plus importantes lors de la redistribution ultérieure de ces éléments dans le sol. La distribution des TR, de l'U et du Th sera également étudiée dans les minéraux secondaires.

VI. PLAN DU MEMOIRE

Ce mémoire comporte les six chapitres suivants :

- le premier situe et décrit l'objet de l'étude : le sol latéritique développé sur la syénite d'Akongo,
- le deuxième concerne la démarche analytique permettant l'étude géochimique et minéralogique de la syénite et des horizons du sol,
- le troisième est consacré à l'étude du fractionnement des TR, de l'U et du Th et aux calculs de bilans géochimiques isoélémentaires afin de rendre compte des mouvements globaux des éléments dans la colonne de sol,
- le quatrième se propose de dresser l'étude pétrographique et minéralogique de la syénite et de ses produits d'altération, cette étude étant surtout focalisée sur les porteurs de TR-U-Th,
- le cinquième a pour but d'établir une estimation quantitative de la répartition du stock initial des lanthanides et des actinides de la roche mère dans les minéraux constitutifs,
- enfin, dans le sixième, la distribution des TR et du Th dans les phases secondaires vectrices et leur relation avec les minéraux porteurs primaires seront plus particulièrement étudiées.

CHAPITRE I

CADRE NATUREL

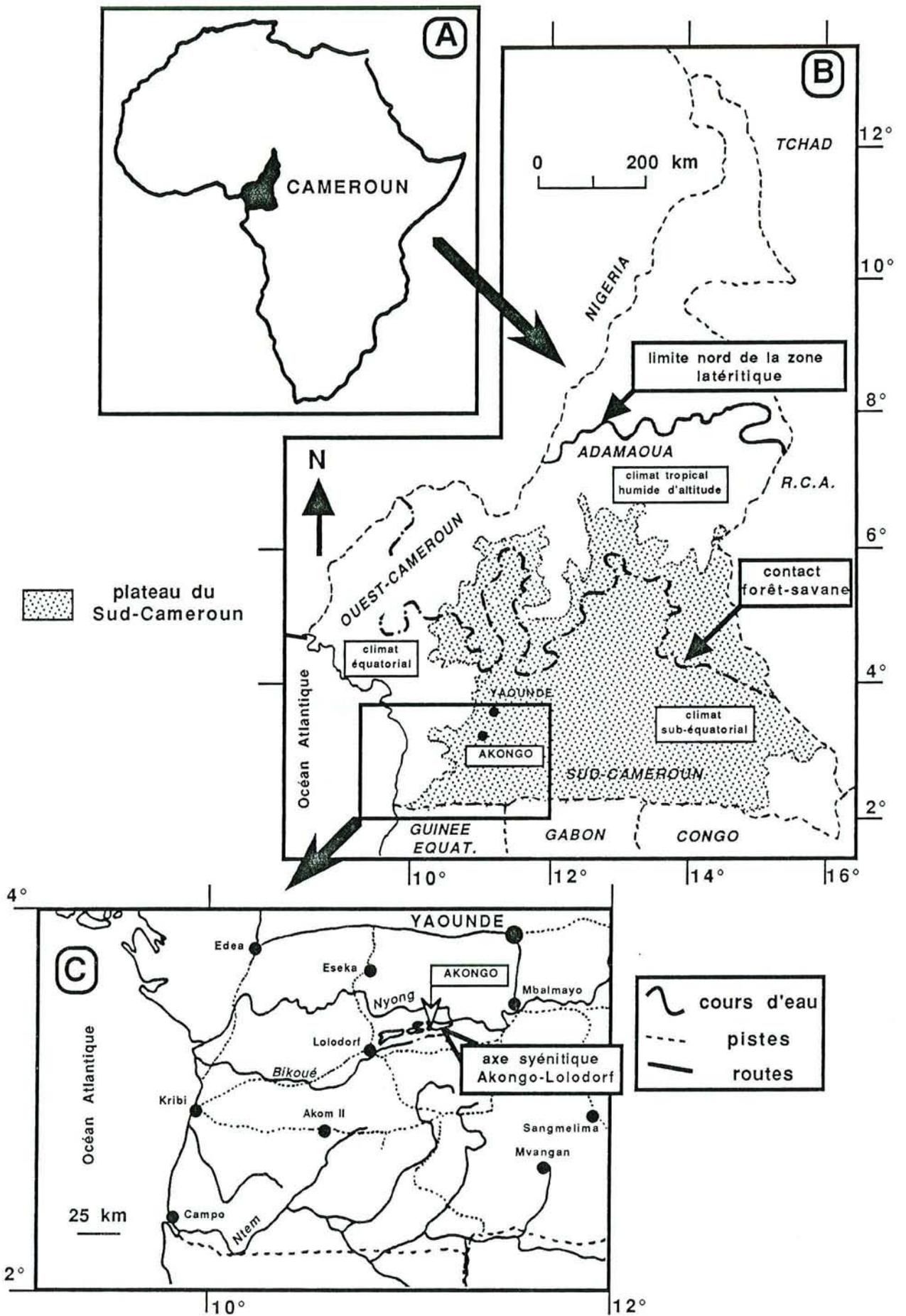


Figure I-1 : localisation de la zone étudiée.

CADRE NATUREL

I. GENERALITES

La zone, où se localise le profil latéritique étudié, se situe au Centre-Sud du Cameroun (figure I-1A et 1B), à une centaine de kilomètres au sud de Yaoundé, à proximité du village d'Akongo. Cette région, appartenant au plateau du Sud Cameroun, fait partie de la vaste surface d'érosion africaine.

Les sols du site d'Akongo se développent sur le socle précambrien dans la partie Nord du craton du Congo. Le matériel parental du sol étudié est une syénite qui appartient à l'axe syénitique Akongo-Lolodorf (EDIMO, 1985). Cet axe est constitué par un chapelet de petits massifs étroits et allongés qui s'alignent suivant une direction NE-SW (figure I-1C). Les massifs de syénites appartiennent au complexe précambrien du Ntem. Ces roches auraient été faiblement réactivées au début du Panafricain aux environs de 800 Ma (EDIMO, 1985 ; BESSOLES, 1977). Elles affleurent rarement et sont recouvertes d'une couverture latéritique épaisse. Lithologiquement, le complexe du Ntem comprend des formations gneissiques avec des noyaux de granite à faciès charnockitique. Celles-ci sont recoupées par des roches basiques et des syénites. Le tout est tectonisé.

Situé sous forêt équatoriale ombrophile, la région d'Akongo reçoit annuellement entre 1500 et 2000 mm de pluies. Les précipitations se répartissent en deux saisons des pluies (la première de mars à juin et la seconde de septembre à mi-novembre) et deux saisons sèches (de juillet à août et de mi-novembre à février) (figure I-2). La température est constante tout au long de l'année. Elle oscille autour de 24°C (OMOKO, 1984).

La région d'Akongo, drainée par le fleuve Nyong, est caractérisée par un relief constitué d'un moutonnement de collines en demi-orange, entre 600 et 800 m d'altitude, entrecoupées par un réseau hydrographique dense et persillé.

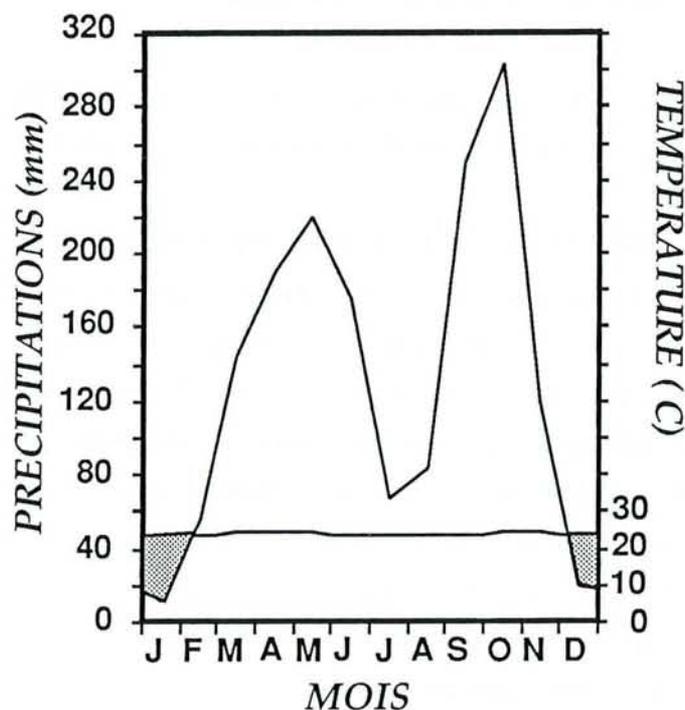


Figure I-2 : courbe ombro-thermique de la région de Yaoundé (d'après OMOKO, 1984).

II. PRESENTATION DU PROFIL LATÉRITIQUE ETUDIÉ

L'étude des sols développés sur la syénite d'Akongo a fait l'objet de la thèse de BILONG (1988). Les principales données exposées dans ce paragraphe sont issues de son travail.

1. Localisation et organisation des sols sur la syénite du site d'Akongo.

Le site d'Akongo constitue un carré de 3km de coté. Il comprend deux collines gneissiques et trois collines syénitiques séparées par des marigots et des petits cours d'eau. Les cartes lithologique et pédologique sont présentées sur la **figure I-3**.

La syénite du site d'Akongo montre une texture porphyroblastique marquée par de grands cristaux de clinopyroxène et de microcline. La mésostase a une texture granoblastique hétérogranulaire. Les cristaux d'amphibole et de clinopyroxène sont orientés. Les minéraux majeurs de cette syénite sont des cristaux de microcline perthitique, d'albite, d'actinote, d'augite ægyrinique, de biotite et de magnétite. L'association des minéraux accessoires est la suivante : zircon, sphène, apatite, épidote et allanite.

Lorsque les profils sont complets, six horizons principaux composent la couverture pédologique recouvrant les collines syénitiques. De la base vers le sommet des profils nous rencontrons successivement : un saprolite, une plinthite, une pétroplinthite, un horizon nodulaire meuble, un horizon argileux meuble et un horizon humifère toujours présent et peu épais. Les profils de sommet de pente peuvent être tronqués. L'organisation de la couverture pédologique sur la colline syénitique et les fluctuations saisonnières de la nappe phréatique dans le sol sont représentées sur la **figure I-4**. Les fluctuations ont été appréciées à travers les sondages à la tarière et par l'observation du niveau d'eau dans les fosses ouvertes sur la colline.

2. Description du profil de haut de pente étudié

La description du profil latéritique d'Akongo fait l'objet de la **figure I-5**. Les principales caractéristiques structurales et minéralogiques rencontrées dans les différents horizons minéraux sont les suivantes:

- dans le *saprolite*, la structure des domaines sableux est très différente de celle des veines blanches. La structure de la roche mère est préservée dans l'arène tandis qu'elle est massive dans les veines. La dissolution des minéraux primaires induit une porosité très importante et la néoformation de minéraux argileux. Le squelette est principalement composé de microcline ($\approx 60\%$). La plupart des minéraux ferromagnésiens sont détruits dans le saprolite. Cependant, la magnétite est plus résistante et subsiste jusque dans l'horizon nodulaire meuble. Les principaux produits d'altération sont, soit des argiles 1:1 (très fins cristaux d'hallowysite et grands vermicules de kaolinite) soit des oxydes et oxyhydroxydes de fer (gœthite et hématite). Parmi ces derniers, la gœthite est largement majoritaire. Les veines blanches, représentant d'anciennes diaclasses, sont composées, presque exclusivement, d'hallowysite. Ces éléments structuraux étant d'un grand intérêt dans cette étude, il en sera fait une description plus détaillée dans le paragraphe suivant.

- dans la *plinthite*, zone de ségrégation du fer, la structure de la roche mère n'est préservée que dans les taches rouges. Celles-ci sont composées d'un squelette de grains de microcline et d'un plasma argileux riche en gœthite.

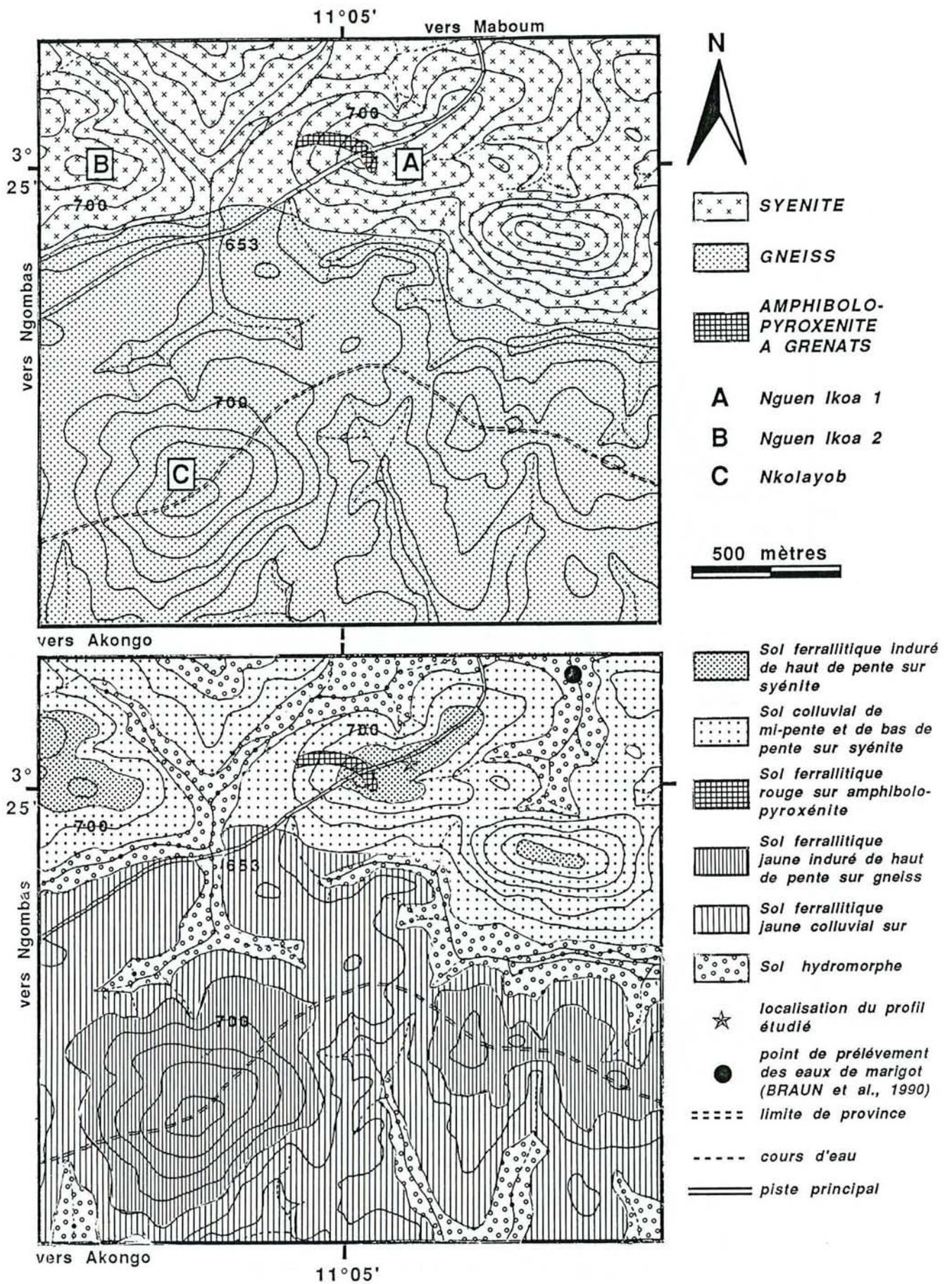


figure I-3 : cartes géologique et pédologique du site d'Akongo d'après BILONG (1988). Localisation du profil étudié (☆) et de l'endroit où ont été échantillonnées les eaux du marigot drainant les collines syénitiques (●).

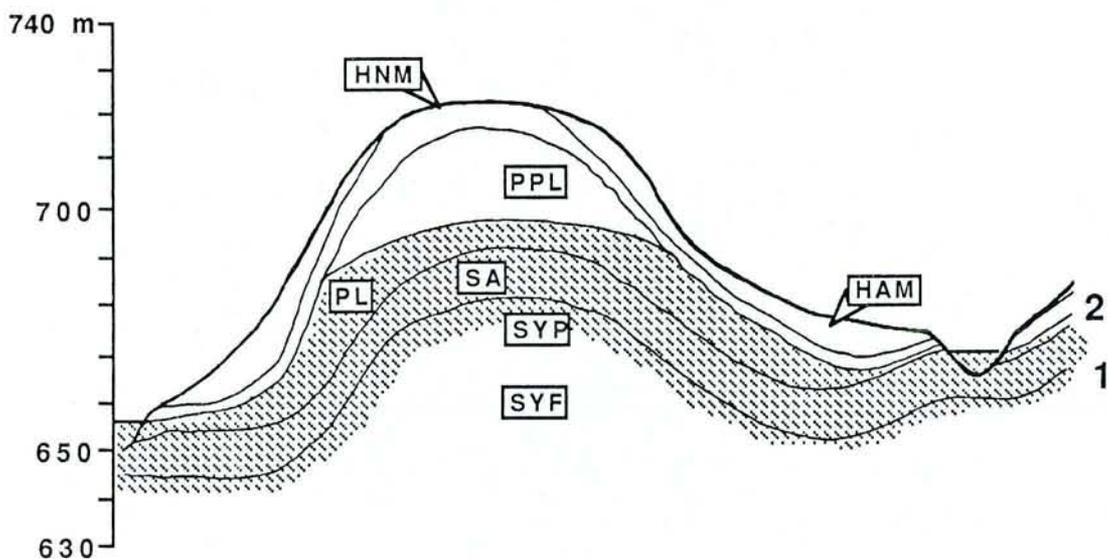
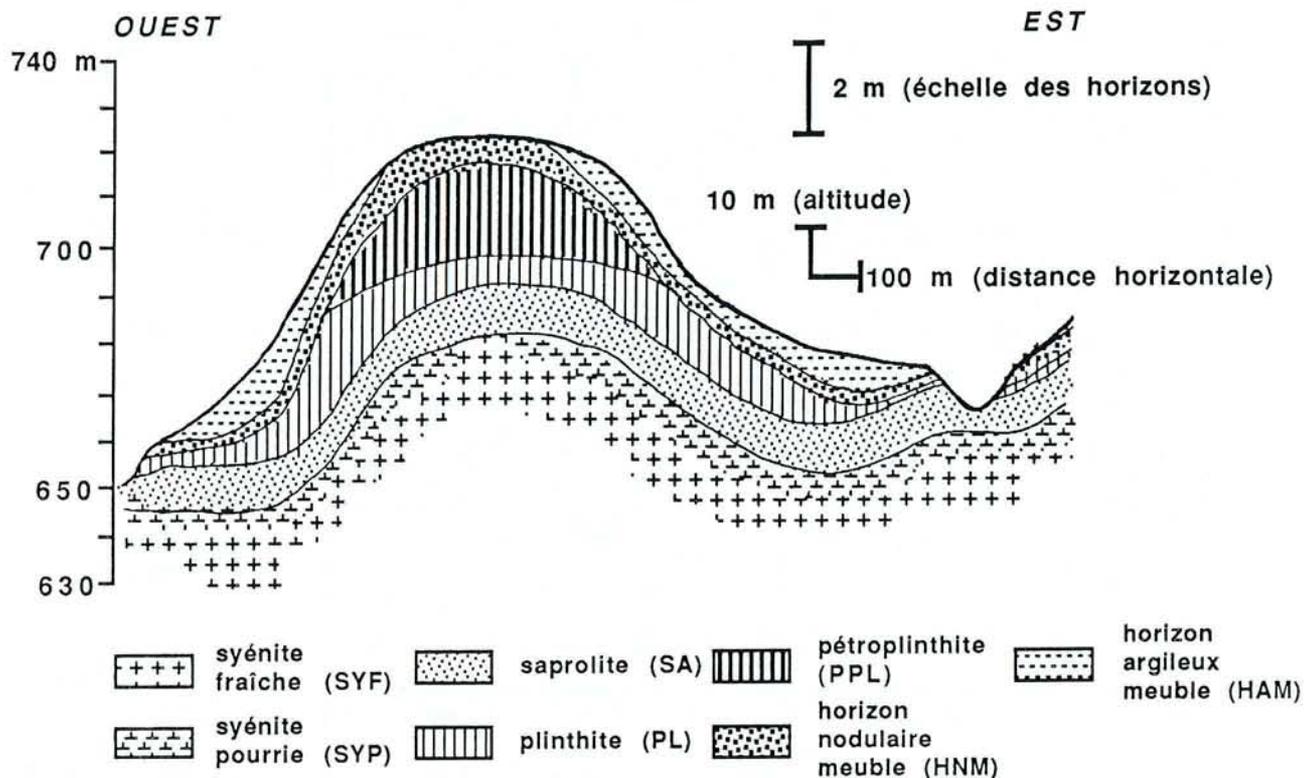
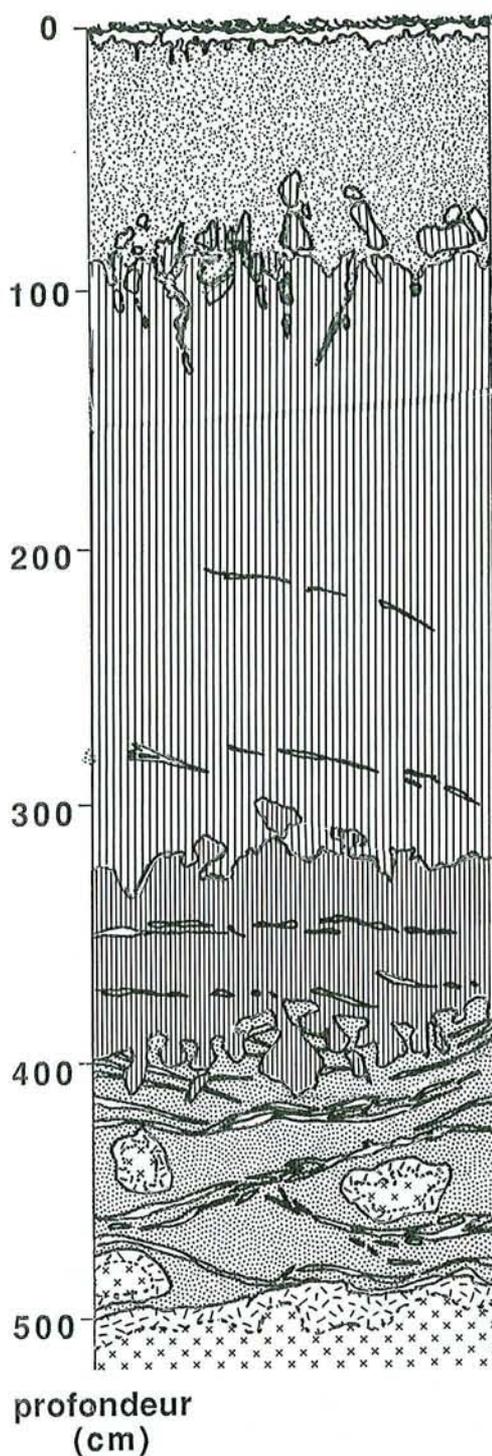


Figure I-4 : A- organisation de la couverture latéritique sur la syénite d'Akongo.
 B- oscillations saisonnières de la nappe phréatique superficielle
 1- toit de la nappe pendant les saisons sèches (juillet-août ; mi-novembre-février)
 2- toit de la nappe pendant la grande saison des pluies (mars-juin).



- 0-1 cm Litière de feuilles (A_0) en décomposition, très peu épaisse, structure très aérée.
- 1-5 cm Horizon organo-minéral (A_1) brun 10YR3/3, texture argileuse pourvue de nombreux nodules ferrugineux, structure grumeleuse, faible cohésion, forte friabilité, très bonne porosité (pédotubules, cavités), nombreuses racines fines et moyennes, forte activité biologique (termites).
Transition progressive.
- 5-94 cm Horizon nodulaire meuble, jaune-brun (10YR5/6), texture argileuse présentant de nombreux nodules ferrugineux millimétriques à centimétriques (51% du poids de l'horizon) associés à de rares blocs de pétroplinthite, grains de feldspath visibles, structure polyédrique subangulaire moyenne à fine, présence de grosses racines se raréfiant vers la base de l'horizon.
Transition progressive irrégulière,
- 94-325 cm Horizon glébulaire induré et hétérogène (Pétroplinthite), cette hétérogénéité est liée à l'apparition de largestaches rouges (20 x 5 cm) (7,5YR4/8) de texture sablo-limoneuse et de taches blanches argileuses (2 x 2 cm) (10YR8/1), celles-ci sont frangées par un fin liseré jaune (10YR8/8) de texture sablo-limoneuse, les nodules ferrugineux sont rares, voir inexistantes, les taches rouges sont indurées et très poreuses tandis que les taches blanches sont plus tendres et peu poreuses. Il subsiste quelques fragments de veines blanches des horizons sous-jacents.
Transition nette et ondulée.
- 325-400 cm Horizon non induré hétérogène (Plinthite) marqué par la présence de taches rouges claires (10R6/8) de texture sableuse peu étendues (6 x 2 cm), et de taches blanches (10YR8/1) beaucoup plus larges (20 x 4 cm) frangées par un fin liseré jaune (2,5YR7/8). Cet horizon est traversé par des veines blanches argileuses subhorizontales discontinues, épaisses de 2 cm, elles représentent des reliques des veines du saprolite (10YR8/1).
Passage progressif, limite irrégulière peu nette.
- 400-500 cm Saprolite constitué d'une arène sableuse de couleur jaune pâle (2,5YR8/3) à jaune rouge (5YR6/8) dans laquelle la structure et la texture de la syénite sont conservées. La gradation du jaune au rouge s'observe de la base du saprolite vers la plinthite et lorsque l'on s'éloigne des boules relictuelles de syénite, nombreuses dans cet horizon. Des veines blanches argileuses subhorizontales formant un réseau anastomosé entourent ces domaines d'arène sableuse et délimitent les zones de coloration graduelle.
- < 500 cm Dalle de Syénite plus ou moins altérée vers la périphérie.

Figure I-5 : description du profil de haut de pente sur la syénite d'Akongo.

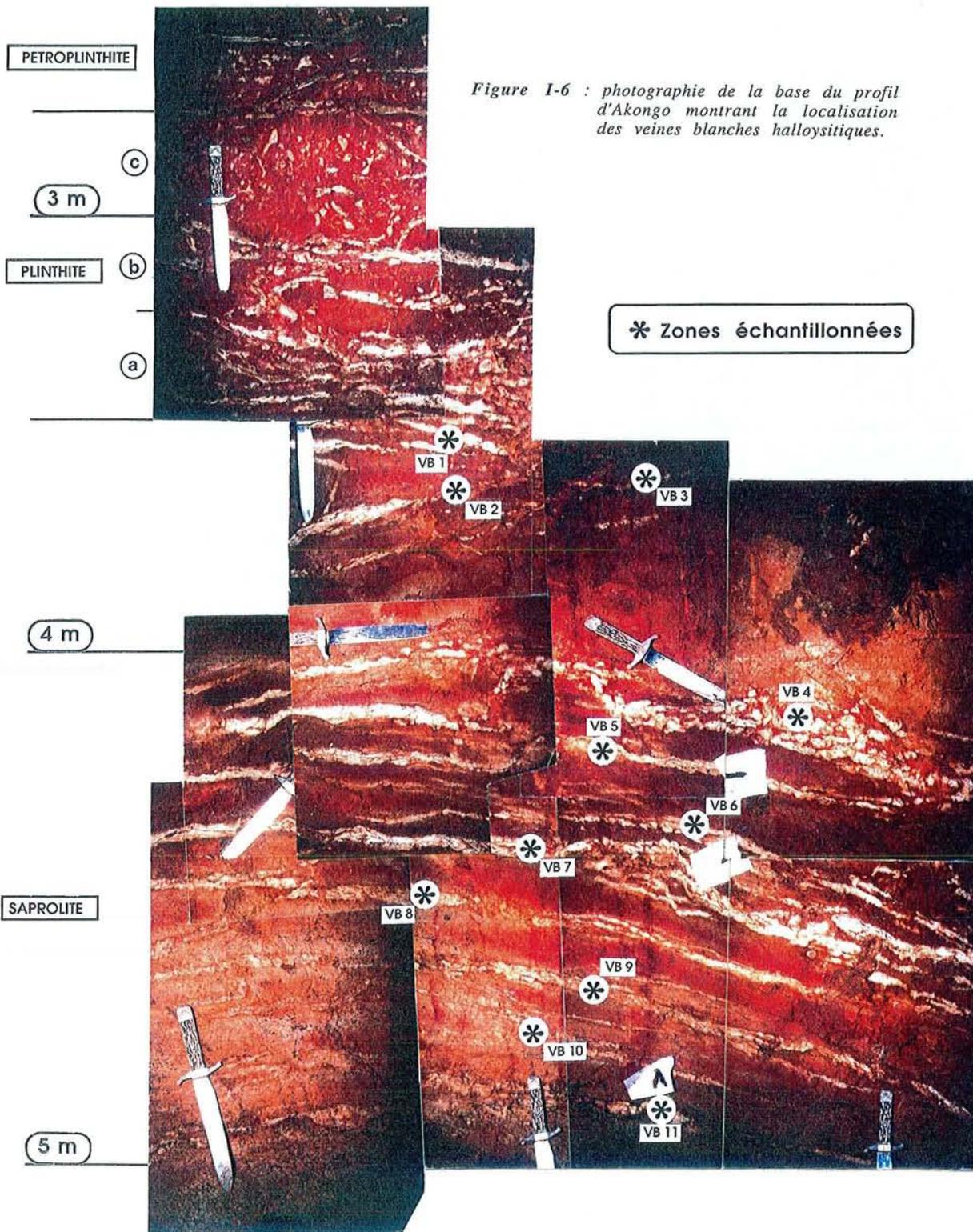


Figure 1-6 : photographie de la base du profil d'Akongo montrant la localisation des veines blanches halloysitiques.

Dans ces domaines, la porosité reste importante. Les taches blanches montrent un effondrement des structures et sont principalement constituées de cristaux de kaolinite de petite taille. La structure de ces taches est massive, la porosité est essentiellement fissurale. Celle-ci est constituée de chenaux dans lesquels l'eau s'écoule lentement lors de la vidange de la nappe.

- dans la *pétroplinthite*, les plages rouge violacé montrent une structure saprolitique partiellement effondrée tandis que les taches blanches présentent une structure massive similaire à celle de la plinthite. La proportion de microcline n'est plus que de 10% dans cet horizon. La teneur en oxydes et oxyhydroxyde de fer est la plus importante du profil. Elle avoisine 20%. La phase phylliteuse est majoritairement composée de kaolinite de petite taille. Les macrokaolinites sont rares. La porosité de cet horizon est constituée d'un important réseau de fissures.

- dans l'*horizon nodulaire meuble*, il reste, environ, encore 10% de microcline. Les nodules de cet horizon proviennent de la dégradation des taches rouge violacé de la pétroplinthite. Dans ceux-ci, il est possible d'observer les minéraux de la syénite les plus résistants à l'altération tels que des cristaux de zircon. C'est une preuve de l'autochtonie des profils de sol sur syénite. La matrice internodulaire est principalement composée de kaolinite de petite taille et de gœthite.

3. Le réseau de veines argileuses de la base du profil d'Akongo

La particularité du saprolite développé aux dépens de la syénite est de montrer ces grandes veines blanches argileuses organisées en réseau anastomosé. Les veines sont toutes constituées d'argile (halloysite) ce qui leur confère une structure massive. La plupart des veines sont quasiment dépourvues de minéraux résiduels de la roche mère. A petite échelle les veines enveloppent de vastes lentilles métriques de saprolite dans lesquelles subsistent quelquefois des boules de syénite rélictuelles. Elles forment un réseau complexe de circulation des eaux. La distribution des veines argileuses blanches à la base du profil est présentée dans la **figure I-6**.

A la base du saprolite, les veines sont extrêmement poreuses (VB11, VB10), les fissures, très abondantes, peuvent atteindre 2 mm d'ouverture. Ces veines ont un aspect feuilleté. Elles sont de couleur jaune pâle. Des veines plus petites, moins bien individualisées apparaissent au sein du saprolite jaune entre VB11 et VB10. La veine VB11 est en contact direct avec le banc de syénite altéré de la base de la fosse. Certaines fissures de la veine VB11 et du banc de syénite sous-jacent sont tapissées de revêtements noirâtres.

Dans la partie médiane du saprolite, les veines sont très blanches (de VB9 à VB3), très bien individualisées et peu poreuses. Elles sont continues. Les fissures sont soulignées et souvent remplies par des oxyhydroxydes de fer. Lorsque l'on ouvre une veine blanche, les surfaces planaires des fissures apparaissent recouvertes d'une pellicule argileuse luisante. Ceci témoigne de la circulation des solutions dans ces zones et du dépôt de particules argileuses sous forme de cutanes. Les épontes des veines sont bordées d'un liseré de couleur jaune dont l'épaisseur varie de 1 mm à 1cm .

Vers le sommet du saprolite et à la base de la plinthite, on passe à une zone où les veines sont discontinues et tassées (V1, V2) . Elles sont recoupées par endroit par du matériau argileux tacheté plinthitique.

Dans la plinthite, il ne subsiste des veines que quelques reliques qui délimitent grossièrement les trois zones a, b et c de la **figure I-6**.

CHAPITRE II

MATERIEL ET METHODES D'ETUDE

I. INTRODUCTION

Le but de notre étude est de déterminer quantitativement le comportement des TR, de l'U et du Th lors de l'altération latéritique d'une syénite à l'échelle du profil de sol et à l'échelle des minéraux. Pour cela, dans un premier temps, la méthode d'échantillonnage de la roche et du sol sera présentée. Puis, dans un second temps, seront exposées les démarches et les techniques analytiques utilisées en vue des études concernant (1) le fractionnement des TR, de l'U et du Th dans le profil latéritique et le calcul des bilans géochimiques isovolumes et isoélémentaires, (2) la reconnaissance des phases primaires de la syénite et des produits d'altération, (3) la répartition du stock de TR-U-Th dans les minéraux constitutifs de la syénite et (4) la répartition de TR-U-Th dans les minéraux secondaires.

II. ECHANTILLONNAGE DE LA ROCHE MERE ET DES HORIZONS DU SOL LATÉRIQUE D'AKONGO

Etablir un bilan d'altération sur les éléments traces tels que les terres rares, l'uranium et le thorium suppose que l'on minimise les risques d'erreurs provenant de l'échantillonnage des volumes de sol et de roche nécessaires à cette étude. En effet, dans les roches ignées, ces éléments sont généralement inclus dans les minéraux accessoires (monazite, apatite, zircon, xénotime etc...). La répartition de ces derniers est souvent hétérogène au sein de la roche mère et ils y sont surtout en faible proportion. Par conséquent, il s'est avéré utile de prélever d'importantes quantités des matériaux constituant le profil latéritique d'Akongo sur lesquels sont envisagées les différentes analyses.

1. Roche mère et saprolite

Pour les échantillons de roche mère, le choix a été guidé par la cohésion du matériau originel et la fraîcheur des minéraux constitutifs. La distinction entre la syénite la plus fraîche trouvée dans la fosse (SYF), qui servira de référence, et la syénite pourrie (SYP) a été établie en fonction de la porosité de la roche et du degré d'altération des minéraux ferromagnésiens (clinopyroxène et amphibole). Il n'a pas été trouvé, ni dans la fosse étudiée, ni dans son environnement immédiat de syénite sans trace d'altération. Les blocs sont déjà poreux. Le prélèvement porte sur environ quinze kilogrammes de syénite "fraîche" (ferromagnésiens de couleur verte sans trace apparente d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer) et de syénite altérée (ferromagnésiens de couleur rouille partiellement ou complètement remplacés par des oxyhydroxydes et oxydes de fer).

Pour les échantillons du saprolite, les critères de choix sont, d'une part, la structure des phases rencontrées (distinction entre arène syénitique à structure particulière et veines blanches argileuses à structure massive) et, d'autre part, la couleur des phases d'altération. Dans l'arène syénitique ammeublie, le critère couleur a été choisi pour différencier deux stades d'altération dans lesquels la structure et la texture de la roche mère sont conservées. En partant de la syénite, nous distinguons le saprolite jaune (SAJ), correspondant au stade

d'ameublissement de la syénite pourrie, et le saprolite rouge (SAR). La coloration rouge résulte de l'individualisation croissante des oxydes et oxyhydroxydes de fer dans les phases résiduelles. Les quantités prélevées de chacune des zones du saprolite sont d'environ quinze kilogrammes.

Les veines blanches argileuses (VB), qui délimitent des zones d'altération graduelles (figure I-6), ont été repérées depuis la base (VB11) jusqu'au sommet (VB1) du saprolite. Des échantillons de 100 à 500 g ont été prélevés pour chacune des veines. Une attention particulière a été apportée afin de ne prélever que des zones sans coloration rouge prononcée.

2. Plinthite (horizon d'argile tacheté)

Des reliques de veines blanches subhorizontales délimitent grossièrement trois parties dans la plinthite (PL) (figure I-6). Les prélèvements sélectifs ont porté sur les taches blanches (PLTB) et sur les taches rouges (PLTR) des trois zones délimitées a, b, et c. Environ cent grammes de ces différentes phases ont été échantillonnés. De plus, un prélèvement représentatif de l'ensemble de la plinthite dans les zones a, b et c (≈ 2 kg) a été effectué sans distinction de phases.

3. Pétroplinthite et horizon nodulaire meuble

Des échantillons représentatifs d'environ 2kg de pétroplinthite (PPL) et d'horizon nodulaire meuble (HNM) ont été prélevés.

III. FRACTIONNEMENT DES TR, DE L'U ET DU Th DANS LE PROFIL ET BILANS GEOCHIMIQUES GLOBAUX

Les échantillons, destinés à l'étude du fractionnement de U-Th-TR lors de l'altération de la syénite et le calcul de bilans isovolumes et isoélémentaires, ont subi divers traitements physiques (broyage et, éventuellement, fractionnement granulométrique de la classe inférieure à 2 mm) avant d'être analysés en spectrométrie d'émission plasma.

1. Traitements physiques des échantillons

1.1. Préparation et fractionnement granulométrique pour l'analyse des échantillons

L'étude envisagée nécessite l'analyse de la roche mère et des différentes zones du sol précédemment définies. En fonction de leur provenance, les échantillons ont été traités de la manière suivante :

- *syénites "saine" et pourrie* : les échantillons, d'environ 6 kg, ont été broyés modérément au broyeur à mâchoire afin d'obtenir une fraction passant entièrement au travers du tamis de 2 mm. Ceci est réalisé afin de ne pas trop casser les minéraux en vue de leur étude morphologique. Les échantillons ont été ensuite quartés,

- *saprolite jaune et rouge* : les échantillons ont été tamisés à 2 mm puis quartés. Il n'y a pas, pour ceux-ci, de refus au tamisage,
- *veines blanches halloysitiques du saprolite*: les échantillons de quelques centaines de grammes ont été concassés et broyés sans tamisage préalable,
- *plinthite* : les échantillons de taches rouges et blanches des zones a, b et c ont été broyés sans tamisage préalable. L'échantillon global de plinthite a été concassé et tamisé à 2 mm,
- *pétoplinthite* : l'échantillon global de pétoplinthite a été concassé et tamisé à 2 mm,
- *horizon nodulaire meuble* : les nodules ont été sélectionnés dans le résidu de tamisage à 2 mm. On suppose que l'échantillon tamisé à 2 mm représente la matrice argileuse jaune.

Les dosages des éléments majeurs et en traces ont été effectués, pour l'ensemble des échantillons, sur une aliquote après porphyrisation dans un broyeur à bol d'agate afin d'éviter les pollutions, en particulier, pour les TR.

Nous avons également choisi d'étudier le fractionnement des éléments sur différentes classes granulométriques de la syénite et des échantillons représentatifs des horizons du profil (roche pourrie, saprolite, plinthite, pétoplinthite, matrice de l'horizon nodulaire meuble). Pour chacun de ceux-ci, un fractionnement granulométrique quantitatif par voie humide a permis de récupérer et d'analyser les classes suivantes : 2000-200 μm (sables grossiers), 200-100 μm (sables fins), 100-50 μm (sables très fins) et < 50 μm (fraction fine : limons et argiles). Chaque fraction est récupérée, séchée à 105°C puis pesée. Les fractionnements ont été réalisés sur des échantillons de 500 g (saprolite jaune et rouge, fraction inférieure à 2 mm de la plinthite, de la pétoplinthite et de l'horizon nodulaire meuble) et de 1000 g (syénite fraîche et pourrie).

1.2. Mesures de densité

Le calcul de bilans isovolumes dans le saprolite nécessite la connaissance des densités apparentes des échantillons de syénite "fraîche" et pourrie et de saprolite jaune et rouge. Les mesures ont été réalisées, pour les roches, avec un densimètre Goguel et, pour les domaines sableux du saprolite, par la méthode du cylindre (DUCHAUFOR, 1979). La première méthode consiste à attacher par une boucle un échantillon de roche d'environ 100-300 g à un fil métallique relié à un limbe gradué lui-même associé à un système de contrepoids. L'équilibre du dispositif est recherché en réglant, sur le repère α du limbe, la position des contrepoids sur l'axe qui les porte. On immerge ensuite l'échantillon dans un récipient rempli d'eau. Lorsque la nouvelle position d'équilibre est atteinte, il reste à lire la densité sur le limbe. La seconde méthode consiste à enfoncer dans l'horizon, puis à retirer rempli de terre, un cylindre de volume connu, qui constituera le volume de l'échantillon, dont on déterminera ensuite le poids sec.

2. Techniques analytiques

Les analyses des échantillons précédemment décrits ont toutes été effectuées en spectrométrie d'émission, mais, selon que l'on désire doser les éléments majeurs et certaines traces (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Nb, Ni, Rb, Sc, Sr, V, Y, Zn et Zr), les TR ou bien l'U et le Th, les protocoles analytiques et les appareillages

différent. Les analyses ont été réalisées par spectrométrie d'émission à source d'excitation plasma (ICP-AES = inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry) au CRPG (Nancy). L'appareil utilisé (spectromètre Jobin Yvon JY70) est, en fait, composé de deux spectromètres, l'un simultané (JY32) pour le dosage des éléments majeurs et des traces citées, l'autre séquentiel (JY 48P) pour le dosage des TR, de l'U et du Th.

2.1. Dosage des éléments majeurs et en traces

Protocole expérimental : après passage au four à 800°C pendant deux heures (précédé et suivi d'une pesée afin de déterminer la perte au feu), l'échantillon porphyrisé est fondu en présence de LiBO₂. Les perles obtenues sont dissoutes dans une solution acide (HNO₃), complexante (acide oxalique) et oxydante (H₂O₂). La solution mère sert au dosage, d'une part des éléments majeurs et de certaines traces et, d'autre part, des TR, suivant le protocole détaillé au paragraphe suivant. La précision des mesures va de 0,5% à quelques % en fonction des éléments (tableau II-1). Les limites de détection, en ppm, pour les éléments traces, sont également indiquées dans le tableau II-1.

	ER(%)		ER(%)	LD		ER(%)	LD
SiO ₂	0,40	Ba	4	5	V	5	5
Al ₂ O ₃	0,40	Be	16	0,5	Zn	4	5
Fe ₂ O ₃	0,50	Co	8	5	Zr	3	5
MnO	1,90	Cr	10	5			
MgO	0,70	Cu	7	5			
CaO	0,90	Nb	14	5			
Na ₂ O	0,60	Ni	18	5			
K ₂ O	1,00	Rb	2	5			
TiO ₂	0,90	Sc	1	1			
P ₂ O ₅	3,20	Sr	1	5			

Tableau II-1 : erreur relative (ER), en %, sur les éléments majeurs et en trace et limite de détection (LD), en ppm, pour les éléments en trace dosés en ICP-AES en mode simultané (d'après GOVINDARAJU, 1980).

2.2. Dosages des TR, de l'U et du Th

Éléments des terres rares : du fait des nombreuses interférences, en spectrométrie d'émission, des TR entre elles et avec les autres éléments métalliques (Fe et Al en particulier), mais aussi du fait de leur faible teneur dans les échantillons, les TR sont séparées de la matrice sur des résines échangeuses de cations (WALSH et al., 1981). Le traitement des échantillons est facilité par la robotisation de la chaîne d'analyse (LabRobStation, GOVINDARAJU et MEVELLE, 1987). Une aliquote de la solution mère, précédemment employée pour le dosage des éléments majeurs et de certaines traces, est éluée sur une colonne de résines échangeuses d'ions.

Celles-ci sont préalablement conditionnées sous forme protonée (H^+). Cette première étape correspond à l'élution directe de Al, Fe, Ti, Si, B, Mn, Na, K, et Li en milieu complexant oxalique. La deuxième étape aboutit à l'élution de la totalité du Ca et du Mg avec HNO_3 2M et, la troisième étape, à l'élution des TR par HNO_3 7,25M. Les teneurs en La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu et Y sont déterminées en mode séquentiel avec le spectromètre JY48P. La limite de dosage est de l'ordre de 1 à 3 fois celle du niveau chondritique. L'erreur relative est d'environ 5% sur chaque élément sauf pour Lu où elle est de 15%.

Uranium et thorium : une nouvelle mise en solution est nécessaire pour ces deux éléments. La perle est solubilisée dans $HClO_4$ au lieu de HNO_3 . Une séparation sur résine de la solution obtenue est réalisée avant passage dans le spectromètre séquentiel. La limite de dosage est de 1 ppm. L'erreur relative est de l'ordre de 10% au niveau de 10 ppm.

3. Traitement de l'information

3.1. Mode de représentation des résultats pour le fractionnement des TR

3.1.1. Normalisation à la moyenne des chondrites CI

L'évolution régulière des propriétés chimiques des TR a été mise à profit pour représenter la composition d'une roche à l'aide de diagrammes où l'on reporte, en ordonnée, la concentration de chacune des TR et, en abscisse, son numéro atomique. Les courbes obtenues ont une allure en dents de scie car l'abondance naturelle des éléments de numéro atomique pair (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) est systématiquement plus élevée que celle des éléments de numéro atomique impair (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu). CORRYEL et al. (1963) ont proposé une méthode permettant de lisser ces courbes. Elle consiste à diviser les teneurs en TR de l'échantillon par les teneurs en TR des chondrites (météorites pierreuses composées de pyroxène, d'olivine et de divers minéraux accessoires riches en Fe et en Ni). Le logarithme du rapport est porté en ordonnée. Parce que l'on considère que les chondrites ne montrent pas de fractionnement entre TR légères et TR lourdes (HENDERSON, 1984) et que leur spectre est parallèle à celui de l'ensemble de la terre (TAYLOR et McLENNAN, 1988 ; McLENNAN, 1989), l'utilisation de cette référence externe au système étudié permet de connaître le fractionnement absolu des TR de l'échantillon. La normalisation aux chondrites est généralement utilisée pour étudier le fractionnement des TR dans les roches d'origine profonde (granitoïdes, basaltes, etc...). Les teneurs en TR de la moyenne des chondrites carbonées CI (I = Ivuna) (EVENSEN et al., 1978) ont été utilisées dans notre étude.

3.1.2. Normalisation à la roche mère

Le comportement des TR, au cours de l'altération, peut être suivi en utilisant la roche mère comme référence interne au système étudié. Le rapport entre les teneurs en TR des échantillons du sol d'Akongo et les teneurs de la syénite "fraîche", permet d'étudier le fractionnement des TR lors des processus d'altération ferrallitique.

3.1.3. Utilisation de rapports caractéristiques

a. Calcul du fractionnement entre TR légères et TR lourdes

L'évaluation quantitative du fractionnement entre TR légères et TR lourdes a été effectuée en utilisant le rapport entre La et Yb normalisé aux chondrites ou à la syénite. Ces deux éléments ont été choisis car la précision sur leur dosage est bonne ($\pm 5\%$) et car ils ne sont généralement pas sujets à un comportement anormalique. Les rapports $(La/Yb)_{ch}$ et $(La/Yb)_{sy}$ sont calculés avec les formules suivantes :

$$\left(\frac{La}{Yb}\right)_{ch} = \left(\frac{La_{éch}}{La_{ch}}\right) / \left(\frac{Yb_{éch}}{Yb_{ch}}\right)$$

$$\left(\frac{La}{Yb}\right)_{sy} = \left(\frac{La_{éch}}{La_{sy}}\right) / \left(\frac{Yb_{éch}}{Yb_{sy}}\right)$$

avec $La_{éch}$ et $Yb_{éch}$: concentrations de l'échantillon en La et en Yb
 La_{ch} et Yb_{ch} : concentrations de la moyenne des chondrites CI en La et en Yb
 La_{sy} et Yb_{sy} : concentrations de la syénite en La et en Yb

Le rapport $(La/Yb)_{ch}$ indique le fractionnement absolu en TR tandis que le rapport $(La/Yb)_{sy}$ rendra plus particulièrement compte du fractionnement des TR au cours de l'altération.

b. Calcul des anomalies

Du fait de leurs valences multiples dans les milieux naturels, le cérium et l'euprium peuvent avoir un fractionnement particulier vis-à-vis des autres éléments de la série en fonction des conditions oxydoréductrices [Ce^{3+} et Eu^{2+} en milieu réducteur et Ce^{4+} et Eu^{3+} en milieu oxydant].

Le déficit ou l'enrichissement en Ce et en Eu est exprimé par une anomalie négative ou positive. Celle-ci rend compte de l'écart entre la concentration normalisée aux chondrites de l'élément et la teneur obtenue par interpolation, sur le graphique semi-logarithmique, entre les deux terres rares voisines. Pour le Ce, le Pr n'étant pas dosé, l'interpolation prend en compte le voisin suivant (Nd). Les anomalies sont calculées avec les formules suivantes (GRANDJEAN, 1989 ; MEEN, 1990):

$$Ce/Ce^* = \frac{(Ce/Ce_{ch})}{(La/La_{ch})^{2/3} (Nd/Nd_{ch})^{1/3}}$$

$$Eu/Eu^* = \frac{(Eu/Eu_{ch})}{[(Sm/Sm_{ch}) (Gd/Gd_{ch})]^{1/2}}$$

Si nous négligeons l'erreur relative commise sur les concentrations en TR des chondrites ($\approx 0,05\%$) par rapport à celle sur les concentrations en TR des échantillons ($\approx 5\%$), l'erreur relative maximum sur Ce/Ce^* est

d'environ 10%. Cette erreur relative est approximativement la même pour Eu/Eu^* . Par conséquent, nous considérerons, dans le cas des dosages en ICP-AES, qu'un échantillon est non anormalique si les rapports sont compris entre 0,90 et 1,10.

3.2. Calcul de bilans isoélémentaires et isovolumes

3.2.1. Définitions

Dans les différents domaines du saprolite du profil d'Akongo tel que la syénite pourrie, le saprolite jaune et le saprolite rouge, la structure originelle de la syénite parentale est conservée. Ces zones subissent des pertes en masse importantes tout en conservant un volume sensiblement constant (BILONG, 1988). Par conséquent, il est possible de quantifier les progrès de l'altération et de connaître la répartition spatiale des constituants chimiques par comparaison à cette constante qu'est le volume. C'est le principe de la méthode isovolumétrique proposée par MILLOT et BONIFAS (1955). Cette technique est pratique pour estimer les gains et les pertes relatifs en éléments lors de l'altération des roches (MILLOT, 1964 ; GARDNER et al., 1978 ; HERBILLON et NAHON, 1988).

Dans les horizons sus-jacents au saprolite (plinthite, pétroplinthite et horizon nodulaire meuble) il n'y a plus, globalement, conservation du volume. Ces horizons subissent, au cours du temps, un affaissement des structures primitives qui sont peu à peu remplacées par des structures de sols (agrégats, nodules ferrugineux ...). Par conséquent, il n'est plus possible d'établir un bilan isovolume dans ces horizons. Il s'avère nécessaire, si l'on veut connaître les transferts, de se référer à un élément immobile lors de la pédogénèse (NESBITT, 1979; CRAMER et NESBITT, 1983 ; MIDDELBURG et al., 1988). Le choix de cet élément est établi en fonction de plusieurs critères :

- il doit posséder une mobilité extrêmement faible en solution aqueuse, en d'autres termes, il doit précipiter quasiment in situ lorsqu'il est libéré lors de la dissolution des minéraux porteurs,
- il doit être distribué de façon ubiquiste dans la roche parentale,
- il doit être inclus, si possible, dans des minéraux résistants aux processus d'altération.

3.2.2. Mode de calcul

Le calcul du pourcentage de gain ou de perte par rapport à l'élément immobile s'effectue comme suit (NESBITT, 1979) :

soit x = teneur de l'élément x dans l'échantillon de sol
 x_0 = " " " dans la roche mère
 i = teneur de l'élément invariant i dans l'échantillon de sol
 i_0 = " " " dans la roche mère
 posons x' = teneur que prendrait l'élément x si il était lui même immobile

nous aurons : $\frac{x_0}{i_0} = \frac{x'}{i}$

par suite : $x' = \frac{x_0}{i_0} \cdot i$

le pourcentage de gain ou de perte (X) en élément x est donné par :

$$X = \left[\frac{(x - x')}{x'} \right] \cdot 100 = \left[\frac{(x/i)}{(x_0/i_0)} - 1 \right] \cdot 100$$

En tenant compte de la densité, et, par le même type de démonstration, il est possible de calculer le bilan isovolume. Si d est la densité apparente de l'échantillon de sol et d₀ la densité de la roche mère, le pourcentage de gain ou de perte (X') en élément x à volume constant est donné par :

$$X' = \left[\frac{(x \cdot d)}{(x_0 \cdot d_0)} - 1 \right] \cdot 100$$

calculs d'erreur : selon CRAMER et NESBITT (1983), lorsque le résultat du bilan est compris entre 0 et -20%, il n'est pas considéré comme significatif d'un élément mobile du fait de l'erreur cumulée sur X ou X'. Un élément sera considéré comme mobile si X ou X' sont inférieurs à 20%. De même, lorsque X ou X' sont supérieurs à 20%, il y aura, pour un élément immobile, accumulation par transport par les solutions du sols sous forme particulaire, et, pour un élément mobile, accumulation par transport sous forme particulaire et/ou soluble. Les erreurs absolues sont données respectivement en fonction des erreurs relatives de chacun des termes des équations précédentes donnant X et X' :

pour X :

$$dX = 100 \left[\frac{\partial X}{\partial x} dx + \frac{\partial X}{\partial i_0} di_0 + \frac{\partial X}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial X}{\partial i} di \right]$$

$$\Delta X = 100 \frac{(x/i)}{(x_0/i_0)} \left[\frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta i_0}{i_0} + \frac{\Delta x_0}{x_0} + \frac{\Delta i}{i} \right]$$

pour X' :

$$dX' = 100 \left[\frac{\partial X'}{\partial x} dx + \frac{\partial X'}{\partial d_0} dd_0 + \frac{\partial X'}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial X'}{\partial d} dd \right]$$

$$\Delta X' = 100 \frac{xd}{x_0 d_0} \left[\frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta d_0}{d_0} + \frac{\Delta x_0}{x_0} + \frac{\Delta d}{d} \right]$$

IV. RECONNAISSANCE DES PHASES MINÉRALES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

Nous avons à notre disposition, afin d'étudier le chimisme et la morphologie des minéraux primaires et secondaires, les échantillons suivants :

- *lames minces de syénite et de sol* : elles sont toutes dressées sur plaque de quartz pour une étude de la distribution de l'uranium par traces de fission induites. Les lames de sol sont taillées sur des blocs d'échantillons à structure préservée. Les blocs sont imprégnés, sous vide, avec un mélange résine-styrène. Le temps d'imprégnation est d'environ 3 à 4 heures, le temps de polymérisation est, d'au minimum, de quatre semaines,

- *grains des différents minéraux des syénites fraîche et pourrie* : les minéraux, à observer et à analyser, sont obtenus après séparation densimétrique et électromagnétique de la fraction 100-200 μm . Les grains sont sélectionnés sous loupe binoculaire puis montés sur portoir avec de l'adhésif double face ou inclus dans de l'araldite. Dans ce cas, les minéraux inclus sont polis à la pâte de diamant de 1 μm ,
- *petits agrégats de roche et de sol à structure préservée* : ils sont montés sur de l'adhésif double face.

1. Reconnaissance des minéraux majeurs et de leurs produits d'altération

L'étude en microscopie optique des lames minces de sol et de syénite couplée à l'observation, en microscopie électronique à balayage (MEB) de lames minces, de grains, ou encore de petits volumes préservés de sol, a permis de reconnaître les minéraux majeurs de la syénite et de suivre leur altération dès les stades précoces (roche pourrie) jusqu'aux stades ultimes (horizon nodulaire meuble).

2. Recherche des minéraux primaires et secondaires de TR-U-Th par microscopie électronique à balayage (MEB)

Comme nous l'avons écrit précédemment, les concentrations les plus élevées en TR-U-Th se localisent dans les minéraux accessoires de la roche mère. Ces derniers représentent environ 1% des minéraux de la roche et sont généralement concentrés dans la fraction lourde ($d > 2,9$). Leur identification est délicate en microscopie optique. Aussi, il est plus judicieux d'utiliser des techniques permettant, d'une part de localiser ces minéraux accessoires rapidement et, d'autre part d'avoir accès à une analyse semi-quantitative pour savoir s'ils contiennent ou non les éléments recherchés. Une fois reconnus avec certitude, les minéraux pourront être analysés de façon quantitative.

Afin d'identifier les phases vectrices, l'outil le plus apte à répondre à nos besoins est le MEB. Son principe est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon (lame mince, sections polies, grains minéraux, petits agrégats) par un faisceau électronique. La **figure II-1** schématise les principales interactions électrons-matière. Lorsque le faisceau d'électrons percute la surface de l'échantillon, il se produit, dans un petit volume piriforme de quelques μm^3 , des interactions donnant lieu à plusieurs types d'émissions électroniques et radiatives.

En microscopie électronique à balayage, les principales émissions enregistrées sont les émissions d'électrons secondaires de faible énergie ($5 < E_S < 200 \text{ eV}$), d'électrons rétrodiffusés d'énergie équivalente à l'énergie du faisceau primaire ($E_r \approx E_0$) et de photons X.

émission d'électrons secondaires : elle n'est pas caractéristique de la cible. Elle permet de caractériser la surface de l'échantillon. Si l'échantillon présente des irrégularités, l'image aura un contraste topographique lié à la variation du courant d'émission secondaire.

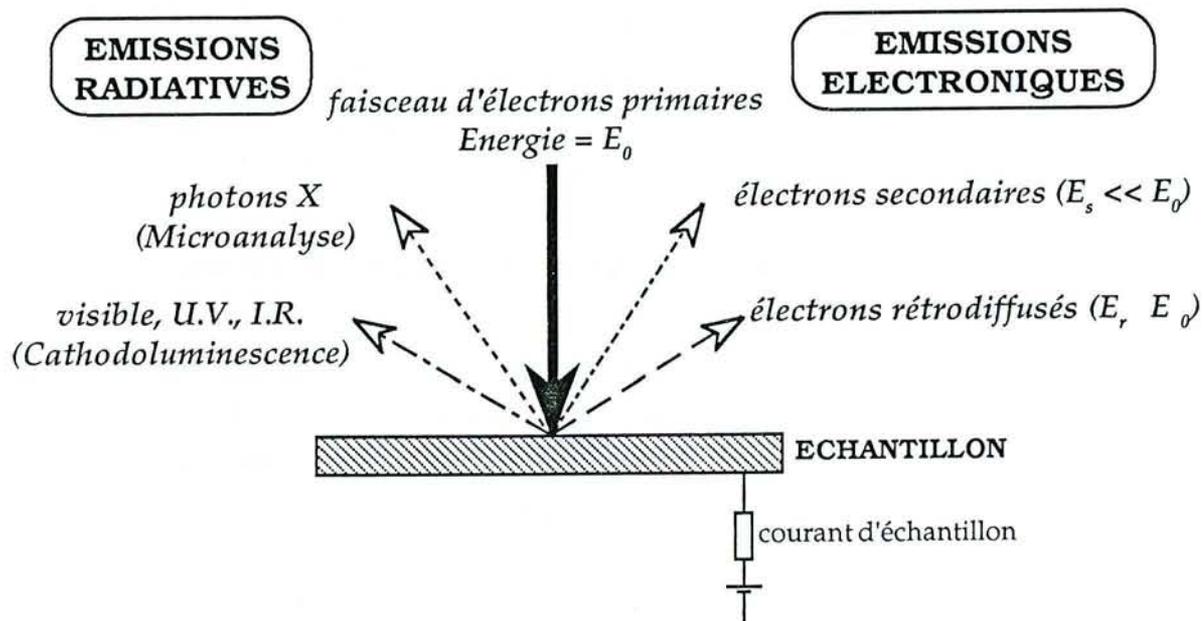


Figure II-1 : principales émissions secondaires produites par un faisceau d'électrons bombardant une surface d'échantillon.

rétrodiffusion d'électrons : elle est fonction du numéro atomique moyen (\bar{Z}) de la zone balayée et de E_0 . Un contraste à l'écran apparaît entre les composés de \bar{Z} faible, sombres, et les composés de \bar{Z} élevé, clairs. L'image obtenue apporte, lors de l'observation d'un échantillon polyphasé (lame mince ou section polie), des renseignements qualitatifs sur sa composition et sur le nombre de phases présentes. Le mode par électrons rétrodiffusés peut être également utilisé pour une recherche systématique des phases de \bar{Z} élevé.

rayonnement X : le MEB peut être couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie qui détecte les photons X grâce à un semi-conducteur (Si-Li). Ce spectromètre a une résolution faible. Il permet de réaliser, d'une part, des cartes de répartition des éléments chimiques en fonction des raies d'émission caractéristiques de ceux-ci et, d'autre part, des analyses ponctuelles qualitatives des phases minérales. Les spectres obtenus montrent l'intensité relative des raies d'émission caractéristiques (raies K ou L) des éléments chimiques constitutifs de la phase analysée entre 0 et 15 KeV. Le seuil de détection de ce genre de spectromètre est de l'ordre de 0,5%.

L'appareil utilisé est un MEB STEREOSCAN 250 CAMBRIDGE couplé avec un spectromètre à dispersion d'énergie PGT SYSTEM III. La recherche de minéraux porteurs de TR-U-Th sur lame mince de roche ou de sol s'effectue comme suit : tout d'abord, il convient de seuiliser, en mode rétrodiffusé, sur un minéral de \bar{Z} élevé (par exemple : magnétite, zircon ...), ensuite de parcourir de façon systématique la surface de l'échantillon et de réaliser un spectre en dispersion d'énergie de chaque zone claire rencontrée. Nous pouvons aussi, avec le MEB, repérer et photographier des grains sur sections polies qui seront ensuite analysés à la microsonde.

V. REPARTITION DU STOCK DE TR, D'U ET DE Th DANS LES MINERAUX DE LA SYENITE

1. Démarche proposée

La finalité de cette étude est de pouvoir définir la contribution de chaque minéral de la syénite dans la distribution du stock de TR-U-Th afin de mieux comprendre le fractionnement global de ces éléments dans la roche mère et, ultérieurement, dans les horizons d'altération. Bien sûr, nous avons une idée des phases vectrices potentielles, mais il n'est pas absolument certain que ce soient elles qui jouent le plus grand rôle. En effet, le fait qu'elles se trouvent, pour certaines d'entre elles, dans des proportions très faibles pourrait limiter leur contrôle sur le stock de façon considérable. Pour cela, il convient, dans un premier temps, de déterminer le plus exactement possible les fractions pondérales de chaque minéral constitutif de la syénite puis, dans un deuxième temps, connaissant les concentrations en TR-U-Th de chacune des phases, de calculer la contribution au stock de chaque minéral.

1.1. Fractions pondérales des minéraux de la syénite

Pour connaître les fractions pondérales de chaque minéral de la syénite, on peut envisager les deux voies suivantes :

1- mesurer les fractions pondérales par la méthode du comptage de points sur lames minces, mais, si l'on se contente de suivre cette voie, on est sûr de commettre des erreurs importantes sur les fractions pondérales correspondant aux phases accessoires, du fait de leur faible abondance.

2- estimer les fractions pondérales par le calcul.

En effet, il est possible d'exprimer l'analyse chimique totale d'une roche en fonction de la composition chimique et de la fraction pondérale de chacune de ses phases minérales comme suit :

si y_i = concentration de l'élément i dans la roche
 a_{ij} = concentration de l'élément i dans la phase minérale j
 x_j = fraction pondérale de la phase j dans la roche

nous aurons :

$$y_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot x_j$$

avec $i = 1$ à m éléments

$j = 1$ à n phases minérales

si $m > n$ et que les phases minérales sont indépendantes nous aurons un système de m équations qui admet la représentation matricielle suivante :

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ \dots \\ y_i \\ \dots \\ y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{i1} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & a_{mj} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} x_1 \\ \dots \\ x_j \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix}$$

de la forme $Y = A.X$

où Y = matrice d'ordre (m, 1) de la composition chimique totale de la roche
 A = matrice d'ordre (m, n) de la composition chimique des phases minérales
 X = matrice d'ordre (n, 1) des fractions pondérales de chaque minéral

Connaissant la matrice Y , qui correspond à l'analyse totale de la roche (Y_{mes}) et la matrice A construite à partir des compositions chimiques des minéraux constitutifs déterminés à la microsonde électronique (A_{mes}), l'estimation de X (X_{est}) par la résolution de l'équation matricielle précédente par la technique des moindres carrés (LEBART et al., 1982 ; YVON et al., 1990) est donnée par :

$$X_{est} = (A_{mes}^T A_{mes})^{-1} A_{mes}^T Y_{mes}$$

où A_{mes}^T = matrice transposée de A_{mes}
 $(A_{mes}^T A_{mes})^{-1}$ = inverse du produit de la matrice A_{mes} par sa transposée A_{mes}^T

Théoriquement, la matrice X_{est} , obtenue par ce calcul, sera composée des x_j les plus cohérents avec le système étudié. Toutefois, la détermination de Y_{mes} et de A_{mes} reste très délicate.

En ce qui concerne la matrice Y_{mes} , le cas idéal serait de disposer de l'analyse d'une roche saine où les minéraux, et surtout les phases accessoires, sont répartis de façon homogène. Afin de diminuer le risque d'erreur sur la répartition des phases, les quantités prélevées de syénite ont été importantes. Malheureusement, il n'a pas été possible de trouver d'échantillons absolument sains sur le site d'Akongongo. La composition chimique de ceux-ci diffèrera donc de la composition chimique de la roche saine. Le prélèvement de roche mère saine représentative du matériau aux dépens duquel le sol s'est développé est l'un des problèmes majeurs lors de l'étude des couvertures latéritiques.

Quant à la matrice A_{mes} , les sources d'erreur sur la composition chimique de chacun des minéraux de la roche peuvent provenir (1) d'analyses non représentatives (présence d'inclusions dans la zone analysée), (2) du zonage des phases impliquant une certaine difficulté à donner une analyse moyenne de l'espèce concernée et (3) de l'altération partielle non visible lors du choix des zones des minéraux. Il est donc nécessaire (1) de travailler sur des plages de cristaux sains, (2) d'effectuer un grand nombre d'analyses pour chaque espèce et (3) de trier les analyses afin d'obtenir des compositions chimiques moyennes représentatives.

Tenant compte de tout ceci et sachant pertinemment que l'analyse de la syénite de la fosse est celle d'une roche partiellement altérée, nous avons mesuré la matrice X (X_{mes}) par la technique du compteur de points. Dans un premier temps, nous avons, tout de même, essayé de calculer la matrice X_{est} afin de la comparer à la matrice X_{mes} . Puis, dans un second temps, nous avons estimé Y (Y_{est}) d'après X_{mes} et A_{mes} par :

$$Y_{est} = A_{mes}.X_{mes}$$

Avec ce calcul, il sera possible de comparer Y_{est} et Y_{mes} et de définir la cohérence du système. En effet, si l'on considère comme représentatives les compositions chimiques moyennes des minéraux et les fractions pondérales mesurées, tout du moins pour les minéraux majeurs, la matrice Y_{est} sera proche de la composition chimique de la roche mère saine. Le calcul de la variation des teneurs élément par élément renseignera sur ceux qui ont été mobilisés dès les premiers stades d'altération de la syénite.

1.2. Fractions pondérales des teneurs de chaque TR, de l'U et du Th des minéraux de la syénite

Une fois définies les meilleures fractions pondérales des minéraux (x_j) et mesurées les concentrations de l'élément i ($i = Ln, U$ ou Th) pour chaque phase j de la syénite (z_{ij}), nous serons en mesure de calculer la fraction pondérale de i dans les phases j (ξ_j).

Si y_i est la concentration de l'élément i dans la roche totale, ξ_j sera exprimée par :

$$\xi_j = \frac{x_j z_{ij}}{y_i} 100$$

L'erreur relative sur ce quotient est calculée par :

$$\frac{\Delta \xi_j}{\xi_j} = \sqrt{\left(\frac{\Delta x_j}{x_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z_{ij}}{z_{ij}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta y_i}{y_i}\right)^2} \cdot 100$$

2. Compositions chimiques des minéraux de la syénite

Afin de construire la matrice A, l'analyse des minéraux majeurs et accessoires de la syénite a été menée en microsonde électronique.

2.1. Minéraux majeurs

Les dosages des éléments constitutifs des minéraux majeurs ont été effectués sur lames minces et sections polies de minéraux triés, après métallisation des échantillons au carbone, à l'aide de la microsonde électronique CAMEBAX MBX (programme Silicates, Service Commun de Microanalyses, Faculté des Sciences de Vandœuvre). L'albite, l'orthose, l'amphibole, le clinopyroxène et la magnétite et la biotite ont été analysés de cette manière.

2.2. Minéraux accessoires

Les grains sélectionnés d'épidote, d'apatite, de sphène et d'allanite sont inclus dans de la résine, polis puis métallisés au carbone. Il convient, pour récupérer suffisamment de minéraux accessoires, de traiter des quantités importantes d'échantillon (plusieurs kg) et de réaliser une séparation poussée jusqu'à l'obtention de fractions quasi monominérales. A titre d'exemple, si l'analyse en roche totale donne 200 ppm de Zr, on peut

estimer pouvoir récupérer, dans 4 kg de roche, entre 50 et 200 mg de zircon dans la fraction 100-200 µm. Des analyses ponctuelles sur différents cristaux ainsi que des traversées en analyse automatique sur des grains choisis ont été effectuées. La composition chimique de l'épidote a été déterminée avec la microsonde électronique CAMEBAX MBX tandis que la composition chimique de l'allanite, de l'apatite et du sphène (phases susceptibles de contenir des concentrations importantes en TR-U-Th) a été analysée avec la microsonde CAMECA SX 50 (Service Commun de Microanalyses, Faculté des Sciences de Vandœuvre). Dans ce type d'appareil, quatre spectromètres à dispersion de longueur d'onde analysent le rayonnement X émis lors du bombardement électronique de la surface de l'échantillon. Les spectromètres sont constitués d'un cristal monochromateur et d'un compteur proportionnel à flux gazeux. Un photon X de longueur d'onde λ arrivant sur le monochromateur sera réfléchi sur le compteur s'il satisfait la loi de Bragg [$2d\sin\theta = n\lambda$; d est la distance réticulaire entre les plans du cristal monochromateur, θ l'angle que fait la trajectoire du photon incident avec les plans du cristal et n un nombre entier], le nombre de photons sera mesuré par une électronique monocanale. Il est nécessaire de disposer de plusieurs cristaux monochromateurs afin de couvrir la gamme la plus large possible de longueurs d'onde. Les conditions expérimentales sont les suivantes : la tension d'accélération des électrons est de 15 kV pour un courant primaire de 10 nA, la surface d'échantillon excitée par le faisceau d' e^- est de $1 \mu\text{m}^2$, le temps de comptage pour l'acquisition des pics est de 20s. L'analyse se fait en comparant l'intensité émise en un point choisi du minéral à celle émise par un témoin de composition chimique connue (oxydes ou alliages métalliques en général) dans les mêmes conditions. Les données brutes sont traitées avec le programme de corrections PAP (POUCHOU et PICHOU, 1984) et sont converties en % de poids d'oxyde et d'élément. La limite de détection est de l'ordre de 100 µg/g dans les meilleures conditions. L'erreur relative (en %), établie statistiquement, pour chaque élément dosé est donnée par :

$$\sigma = \frac{\sqrt{a - b}}{a - b} \times 100$$

avec a = intensité de la raie d'émission de l'élément ; b = bruit de fond

2.3. Traitement de l'information

La quantité importante de mesures effectuées à la microsonde sur les minéraux majeurs et accessoires nécessite l'emploi d'une méthode statistique d'analyse multivariable des données. Nous avons choisi d'utiliser l'analyse en composante principale (ACP) sous sa forme normée. Nous décrirons, tout d'abord, cette méthode du point de vue de son exploitation graphique et ensuite nous verrons en quoi elle peut nous être utile dans le traitement des analyses chimiques des minéraux de la syénite.

2.3.1. Principe de l'ACP normée

L'ACP fournit, avec une perte minimum d'information, une visualisation simple d'objets considérés selon tous leurs domaines de variation connus. Elle permet d'obtenir un résumé descriptif, sous forme graphique, d'un ensemble de n observations effectuées sur p variables numériques continues.

Soit une population d'observations (ensemble des points d'analyse sur les cristaux d'une même espèce minérale) décrites par l'ensemble des valeurs que prennent les caractères mesurés, chacune d'entre-elles peut être représentée par un vecteur de l'espace des variables. Si les variables sont centrées et réduites, il existe un espace (espace des facteurs) où les objets statistiques peuvent être décrits par un ensemble de critères indépendants, hiérarchisés selon leur pouvoir explicatif de la covariance, et calculés par combinaison linéaire des caractères mesurés. L'origine d'un tel repère est centre de gravité du nuage des observations, les variables peuvent y être représentées par des vecteurs dont les composantes sont les coefficients de corrélation qu'elles ont vis à vis des facteurs, et dont la position des représentations est indépendante des unités (LEBART et al., 1982 ; YVON et al., 1990). On ne décrira ici que l'exploitation graphique de la méthode.

Considérons un repère orthonormé de dimension j et d'origine O où j variables centrées et réduites peuvent être représentées par des points Z_j . On montre que les points Z_j sont à la surface d'une hypersphère de dimension i , de rayon unité, et telles que pour deux représentants Z_k et Z_l , on ait :

$$\cos(Z_k \hat{=} Z_l) = \rho_{k,l}$$

avec $\rho_{k,l}$, le coefficient de corrélation linéaire entre les variables Z_k et Z_l .

Pour faciliter l'interprétation, on cherche à ramener l'hypersphère à une série de disques diamètres (disques de corrélation), par une projection des points représentatifs des variables depuis le repère initial (repère factoriel), sur des plans (plans factoriels) convenablement choisis. Les règles permettant d'interpréter la position des variables dans les plans factoriels (figure II-2) sont les suivantes :

- dans un plan factoriel donné, une variable est d'autant mieux expliquée qu'elle est proche du bord du cercle (A) et d'autant moins bien expliquée qu'elle se situe à proximité du centre (B)
- deux variables bien expliquées dont les représentations sont proches l'une de l'autre sont en relation normale (A et C) (ρ tend vers 1)
- deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une symétrie par rapport à l'origine sont en relation inverse (A et D) (ρ tend vers -1)
- deux variables bien expliquées dont les représentations se déduisent l'une de l'autre par une rotation à 90° sont indépendantes (A et E) (ρ tend vers 0)
- l'analyse de la position des variables par rapport aux axes factoriels permet d'attribuer un sens physique aux facteurs. Dans le cas de l'étude des compositions minéralogiques, ce sont les substitutions diadochiques qui peuvent être interprétées.

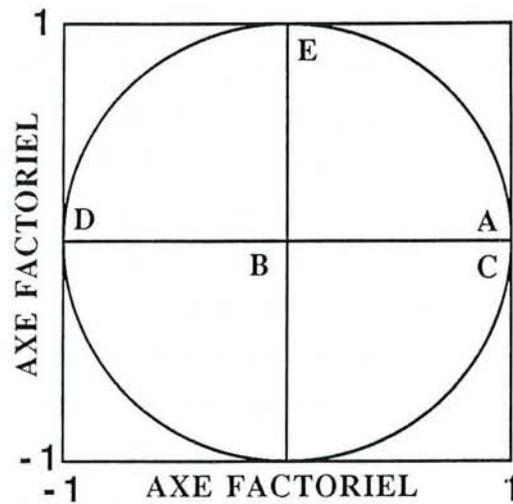


Figure II-2 : représentation de projections typiques de variables dans le plan factoriel.

De plus, l'exploitation des diagrammes de projection des observations permet de contrôler l'homogénéité de celles-ci. Elle est réalisée systématiquement sur l'ensemble des données obtenues sur un minéral avant le traitement ACP sur les variables. La proximité des observations ou des groupes d'observations étant un critère de ressemblance, cette démarche permet de retirer du lot des observations les individus isolés correspondant à des analyses moins représentatives. Lorsque l'on étudie des phases minérales, celles-ci peuvent être causées soit, par la présence de microinclusions (oxydes divers, minéraux accessoires ...) dans le minéral, soit, par le dosage de mélanges de phases, très fréquents dans les produits d'altération.

2.3.2. Utilisation de l'ACP normé dans l'étude minéralogique de la syénite

Au cours de cette étude, l'ACP a été utilisée dans plusieurs buts selon que l'on s'intéresse aux phases minérales majeures ou accessoires. En ce qui concerne les minéraux essentiels (de nombreux grains ont été analysés pour chaque phase), l'ACP a été utilisée pour trier les observations (points d'analyse), afin de calculer une composition chimique moyenne par minéral et, éventuellement, pour visualiser les liaisons entre les variables (éléments chimiques). Pour les minéraux accessoires (le nombre de grains analysés est faible, nous avons plutôt réalisé des traversées sur un ou plusieurs grains donnant des analyses selon un pas fixé), l'ACP a surtout pour but (1) d'établir les liaisons entre les variables d'un même cristal, en d'autres termes, dégager les substitutions, et (2) de connaître les filiations entre les points d'analyse le long de la traversée. La finalité de ce traitement statistique reste, tout de même, de définir une composition chimique moyenne par minéral qui sera utilisée, d'une part, pour le calcul de la formule structurale de chaque espèce, et d'autre part, pour la construction de la matrice des compositions chimiques des minéraux de la syénite.

3. Estimation des paramètres modaux de la syénite par la technique du comptage de points

On peut estimer les fractions pondérales des minéraux d'une roche ignée en assimilant la proportion de chaque phase comptabilisée à sa proportion en volume (ROUBAULT et al., 1963) et en multipliant celle-ci par la densité du minéral considéré. Nous décrirons, dans ce qui suit, le matériel utilisé et le mode de calcul des résultats et des incertitudes lorsque l'on s'intéresse au comptage sur lames minces.

Les comptages des minéraux de la syénite d'Akongo ont été effectués sur lames minces à l'aide d'un microscope polarisant équipé d'une surplatine couplée à un système vidéo couleur et à un microordinateur (CRPG, Nancy). La lame mince est placée sur la surplatine. L'objectif est choisi afin que l'on ait un nombre de plages minérales suffisantes dans le champ de la caméra sans toutefois nuire à leur identification. Sur l'écran, on délimite une zone du champ d'observation en traçant un cadre virtuel. Dans celui-ci, un curseur se déplace avec un pas déterminé. A chaque déplacement du curseur, il suffit de reconnaître le minéral indiqué et de le comptabiliser à l'aide de la touche "fonction" de l'ordinateur qui lui est attribuée. Les points, pour une même espèce, sont comptabilisés automatiquement et les pourcentages volumiques calculés. Ensuite, on déplace de nouveau la lame sous le microscope jusqu'à une plage voisine et l'on recommence le comptage jusqu'à couvrir totalement sa surface. Il est possible avec un tel système de compter un très grand nombre de points dans un temps relativement court (environ 29000 points ont été comptabilisés).

CHAYES (1956) a mis au point des abaques qui donnent le nombre minimum de lames à analyser pour une précision optimale (erreur relative inférieure au pourcent) sur la détermination des minéraux majeurs en fonction de la surface de la lame et de l'indice IC (nombre de minéraux majeurs comptés sur une traversée de 40 mm). Avec un indice supérieur à 90 et des surfaces de lames de l'ordre de 750 mm², les abaques montrent que l'étude des quatre plaques minces de syénite, dont nous disposons, est largement suffisante pour que l'on ait une précision maximum sur la détermination des pourcentages des minéraux majeurs.

Pour la confection des lames minces de syénite, deux blocs ont été sélectionnés, l'un provenant du banc rocheux du fond de la fosse, l'autre d'une boule relique du saprolite. Sur chacun de ces blocs, une lame a été taillée parallèlement et l'autre perpendiculairement à la légère orientation des cristaux marquée par le pyroxène.

Le calcul des fractions pondérales et des incertitudes à partir des données acquises sur lames minces, s'effectue de la manière suivante :

soit u_j = proportion du minéral j obtenue au compteur de points (= proportion en volume)

d_j = densité moyenne du minéral j

avec $j = 1$ à n phases minérales

la fraction pondérale x_j est définie par :

$$x_j = \frac{u_j d_j}{\sum_{j=1}^n u_j d_j} \quad \text{avec } d_R = \sum_{j=1}^n u_j d_j = \text{densité de la roche}$$

L'erreur relative (en pour 1) sur le comptage définie statistiquement (CHAYES, 1956) est donnée par :

$$\frac{\Delta u_j}{u_j} = \sqrt{\frac{(100-u_j)}{s u_j}}$$

avec s = nombre total de points comptés

L'erreur relative commise sur les densités moyennes calculées pour chaque minéral d'après les données de DEER et al. (1985) est de l'ordre de 0,05 pour 1.

L'erreur relative (en pour 1) sur d_R est calculée par :

$$\frac{\Delta d_R}{d_R} = \frac{\sqrt{\sum_{j=1}^n [u_j d_j (\Delta u_j / u_j + \Delta d_j / d_j)]^2}}{\sum_{j=1}^n u_j d_j}$$

En fonction des incertitudes précédemment définies, l'erreur relative sur x_j (en %) est donnée par :

$$\frac{\Delta x_j}{x_j} = \sqrt{\left(\frac{\Delta u_j}{u_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_j}{d_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d_R}{d_R}\right)^2} \cdot 100$$

4. Dosage de TR-U-Th dans les minéraux de la syénite

Les teneurs habituellement très faibles de ces éléments dans les minéraux majeurs et les difficultés techniques d'obtenir suffisamment de minéraux accessoires nécessitent de recourir, si l'on veut connaître ces concentrations avec le plus d'exactitude, à des mesures en spectrométrie de masse utilisant différentes sources d'excitation des atomes. A partir de grains sélectionnés, nous avons effectué des mesures après dissolution chimique pour la plupart des minéraux et des mesures in situ pour le zircon.

4.1. Spectrométrie de masse - dilution isotopique (ID-MS = isotopic dilution-mass spectrometry)

L'analyse chimique par dilution isotopique s'effectue en mesurant la variation des teneurs relatives des isotopes de l'élément à doser après introduction d'un traceur isotopique. Le spike ajouté est une solution contenant une concentration donnée de l'élément recherché avec une composition isotopique modifiée par l'enrichissement de l'un de ses isotopes. L'analyse en dilution isotopique s'applique à tous les éléments qui ont, au moins, deux isotopes stables ou radioactifs de longue période, s'il existe un spike correspondant à l'élément choisi.

Protocole expérimental : la plupart des concentrations en TR des minéraux constitutifs de la syénite d'Akongo ont été dosées par spectrométrie de masse en utilisant la méthode de dilution isotopique proposée par

MICHARD et al. (1986). Les minéraux d'une même espèce sont isolés sous loupe binoculaire puis pesés à l'aide d'une balance précise au μg (balance METTLER type 3). Les minéraux sont dissous dans un mélange acide ($\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$). La solution, après ajout du spike approprié, subit une première élution par HCl sur une colonne de résines échangeuses de cations. Ce premier pas sépare les éléments majeurs des TR. La solution obtenue est donc enrichie en TR. Les TR sont ensuite séparées en trois groupes (Lu-Gd, Eu-Ce et La) sur une petite colonne contenant des résines échangeuses d'ions. L'éluant utilisé est l'acide 2-méthyle-lactique de normalité décroissante.

Les différents éléments sont déposés sur des filaments en métal à forte énergie d'extraction pour favoriser leur ionisation. Un filament simple en W est utilisé pour le La, tandis que pour les deux autres groupes, le filament est en Re.

L'appareil est un spectromètre de masse CAMECA 206TSN. Les mesures sont faites par séries de 10 à 20 cycles symétriques du champ magnétique. Au cours d'un cycle, l'intensité du signal de chaque isotope de l'élément analysé est mesurée et les rapports d'abondances calculés. Les moyennes et les écart-types des rapports isotopiques sont calculés automatiquement (traitement ordinateur HP 9825A).

Avantages et inconvénients de la méthode : les avantages de cette méthode sont multiples. Parmi ceux-ci, il est intéressant de souligner que les quantités de matériaux à analyser peuvent être très faibles si les minéraux sont riches (0,100 mg suffisent). La précision des mesures est de l'ordre de 1 à 2%. Le seuil de détection est inférieur à 0,1 ppm. Les problèmes rencontrés sont de plusieurs ordres. Ils concernent, tout d'abord, les qualités intrinsèques des minéraux. En effet, la sélection de ceux-ci doit être des plus rigoureuses. Malgré tout, il y a souvent des microinclusions de minéraux porteurs de TR qui peuvent modifier fortement l'allure des spectres. Des problèmes se posent également lors de l'ajout du spike (sur ou sous-spikage) suivant les échantillons ce qui influe sur la précision des mesures. Le dernier aléas de cette méthode est le temps requis pour une analyse, qui est d'environ trois jours, du fait du traitement chimique complexe et du temps de passage des échantillons sur l'appareil (aux alentours de 5 heures par groupe de TR).

4.2. Spectrométrie de masse - source d'excitation plasma (ICP-MS = inductively coupled plasma-mass spectrometry)

L'ICP-MS est une technique d'analyse multi-élémentaire récente (GRAY et DATE, 1981, 1983). Elle apporte un progrès spectaculaire dans l'analyse élémentaire et isotopique en particulier pour les éléments en traces dans les solutions. En effet, la limite du dosage s'améliore par un facteur de 10^3 en passant du niveau de la partie par million (mg.l^{-1}), par ICP-AES, au niveau de la partie par billion ($\mu\text{g.l}^{-1}$) par ICP-MS. Le principe est basé sur le couplage de deux technologies éprouvées : la torche à plasma (ICP) pour générer les ions, et un spectromètre de masse quadropolaire pour ensuite séparer et détecter les ions en fonction de leur rapport masse/valence (M/z). Par rapport à l'ICP-AES, les spectres sont simplifiés en ICP-MS. Deux modes analytiques peuvent être envisagés avec l'ICP-MS :

approche semi-quantitative par balayage des masses de 5 à 300 : cette approche permet d'identifier simultanément 70 éléments présents dans un échantillon, et ce, avec une marge d'erreur de l'ordre de 25%. La méthode consiste à calibrer l'appareil sur un élément de masse intermédiaire, par exemple l'indium (In), et sur deux éléments situés aux extrémités du spectre de masse. Cette technique permet d'obtenir rapidement, sur des

échantillons inconnus une très bonne idée de leur composition en éléments traces jusqu'à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g.l}^{-1}$.

approche quantitative par calibration externe : en fonction des résultats obtenus en mode semi-quantitatif, il est possible d'obtenir une quantification plus fine (erreur relative de l'ordre de 5%) par calibration externe multiélémentaire. Le seuil de détection est alors, en général, inférieur au $\mu\text{g.l}^{-1}$. Une meilleure précision peut être obtenue, pour les éléments possédant plusieurs isotopes, par la méthode de dilution isotopique. L'erreur relative est alors de 1%.

Protocole expérimental : le protocole utilisé pour établir les spectres de terres rares et les concentrations en U et en Th des minéraux de la syénite est inspiré des travaux de JARVIS (1988). Les minéraux triés et pesés avec la balance précise au μg sont dissous à chaud par HF dans des pots en téflon. Les quantités s'échelonnent, suivant l'abondance des phases, de 200 μg à 100 mg. Le résidu sec est repris dans HNO_3 6N puis mis en fiole de 50ml. Les échantillons sont ensuite stockés au réfrigérateur dans des flacons de polyéthylène jusqu'au moment de l'analyse. Les dosages des terres rares ont été effectués d'une part au laboratoire de l'Institut de Recherches en Hydrologie et en Santé Publique (NANCY) et, d'autre part, au Service Central d'Analyses du CNRS (LYON). Ces deux organismes disposent du même appareil VG Isotope[®] PlasmaQuad (VG Instruments[®]). Les échantillons ont été dosés à Nancy en utilisant des solutions standards obtenues à partir d'oxyde de lanthanide (Ln_2O_3) Johnson-Matthey suprapur. Un standard TR légères (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) et un standard TR lourdes (Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu) sont préparés. Les échantillons sont passés sans séparation préalable sur résines échangeuses d'ions. Un exemple de spectre obtenu en balayant la gamme des masses de 154 à 170 est présenté figure II-3.

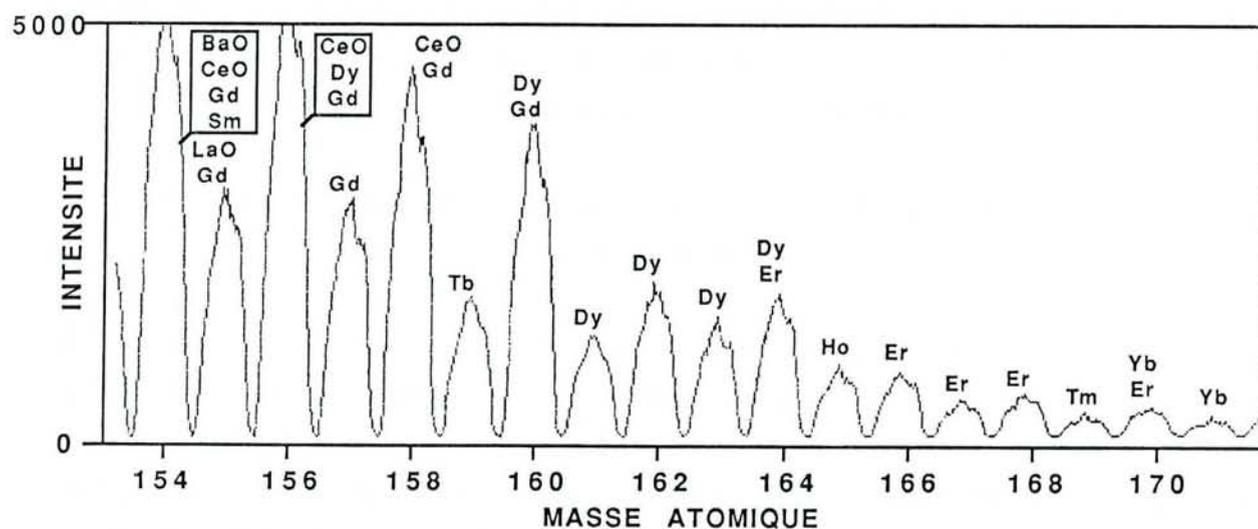


Figure II-3 : spectre ICP-MS d'apatite dissoute dans une solution acide. Balayage montrant les isotopes et les interférences isobariques pour les TR lourdes (de Gd à Tm).

Avantages et inconvénients : Les problèmes du dosage proviennent des interférences isobariques. En effet des ions polyatomiques peuvent être générés, lors de l'ionisation de la solution, par l'acide utilisé pour la dissolution de l'échantillon ou par le gaz du plasma. Les espèces polyatomiques peuvent avoir la même masse que l'isotope le plus abondant de l'élément dont on veut connaître la concentration. Le problème est généralement détourné en calculant la concentration avec un autre isotope de l'élément qui ne présente pas d'interférences. Les principaux problèmes liés aux interférences isobariques pour le groupe des TR sont discutés par JARVIS (1988). Il ressort que les spectres de TR obtenus par ICP-MS sont libres d'interférences majeures et que ces éléments peuvent, par conséquent, être détectés à des concentrations exceptionnellement faibles ($< 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$).

L'ICP-MS est l'une des techniques les mieux adaptées pour le dosage des lanthanides, de l'U et du Th dans les eaux, les roches et les minéraux. C'est une technique rapide et directe car elle ne nécessite ni séparation des éléments, ni préconcentration des solutions.

4.3. Dosage des TR dans les zircons par sonde ionique (SI-MS = secondary ions-mass spectrometry)

Le dosage des terres rares dans les zircons de la syénite pose plusieurs problèmes. Ces minéraux contiennent généralement de faibles teneurs en TR. Ils présentent souvent des zonages dans lesquels les teneurs en TR peuvent varier considérablement. Ils peuvent contenir également des microinclusions d'autres minéraux vecteurs de TR qui polluent les spectres obtenus par les méthodes chimiques globales. De plus, lorsque l'on arrive à obtenir des quantités suffisantes de zircon, il est difficile de les solubiliser par la méthode triacide pour le dosage en ID-MS ou en ICP-MS. C'est pour cela que nous avons eu recours à une méthode d'analyse *in situ* qui associe une sonde ionique, pour générer des ions secondaires, à un spectromètre de masse. L'appareil utilisé est un microanalyseur ionique CAMECA IMS3F. La stabilité des signaux et la précision des mesures sur un microanalyseur ionique sont inférieures à celles obtenues avec un spectromètre de masse classique. Dans les matériaux au chimisme complexe, pour le dosage des terres rares selon la méthode de SHIMIZU et al. (1978), on se heurte à des problèmes d'ionisation secondaire variable selon les TR et les matrices. Il est nécessaire de connaître les concentrations absolues par des droites de calibration, pour cela, il faut trouver et fabriquer des standards homogènes appropriés au minéral dans lequel on veut doser les TR (GRANDJEAN, 1989). Il existe également d'important problèmes d'interférences isobariques. Les terres rares dosées par cette méthode sont les suivantes : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, et Yb. La limite de détection des TR est de 1 ppm et la précision des mesures est de l'ordre de 10% dans la gamme 1-100 ppm.

VI. REPARTITION DES TR, DE L'U ET DU Th DANS LES PHASES SECONDAIRES VECTRICES.

Afin de déterminer de manière quantitative la répartition des TR-U-Th dans les phases d'altération porteuses de ces éléments (florencite, rhabdophane, cérianite), nous avons traité plus spécialement la syénite pourrie (2 kg) et les veines halloysitiques. Le matériel, sur lequel les analyses ont été menées, est constitué de grains sélectionnés de la fraction 100-200 μm et, pour ce qui concerne la cérianite, sur des lames minces.

En ce qui concerne la florencite, une caractérisation en diffraction des rayons X des phases pulvérisées a précédé les mesures, sur d'autres grains, des compositions chimiques à la microsonde (CAMEBAX SX 50 ou MBX) et l'analyse de la majeure partie des TR et de l'U et du Th en ICP-MS.

CHAPITRE III

FRACTIONNEMENT ET BILANS GEOCHIMIQUES DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO

FRACTIONNEMENT ET BILANS GEOCHIMIQUES DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO

I. INTRODUCTION

Afin de mieux connaître le comportement géochimique des TR, de l'U et du Th en milieu latéritique, il convient d'estimer le fractionnement de ces éléments lors des processus d'altération et de localiser les zones de départ et d'accumulation dans le profil de sol.

En premier lieu, le fractionnement des TR peut être appréhendé à l'aide de l'étude des spectres normalisés des éléments du groupe, soit, vis-à-vis des chondrites, soit, vis-à-vis de la roche au détriment de laquelle se sont développés les horizons du sol. La distribution verticale de l'U et du Th sera étudiée en fonction des différentes phases des horizons du profil. Il est possible, également, de discuter de la répartition des TR, de l'U et du Th dans des classes granulométriques choisies. Ce genre de démarche renseignera (1) sur l'accumulation ou l'appauvrissement de ces éléments dans le profil et (2) sur les fractions granulométriques dans lesquelles ils se concentrent préférentiellement.

En second lieu, les gains et les pertes des éléments peuvent être estimés par rapport à un élément choisi comme immobile lors de la pédogénèse. La ferrallitisation étant un processus pédogénétique soustractif, l'élément invariant sera accumulé dans le profil proportionnellement à l'intensité de l'altération. De tels calculs supposent, dans un premier temps, d'identifier l'élément le plus approprié. Ceci est possible par la comparaison entre eux des éléments susceptibles d'être choisis comme éléments immobiles en milieu latéritique. Les bilans isoélémentaires permettent d'estimer les pertes et les gains des éléments et, donc, de localiser spatialement les zones de départ et d'accumulation dans le profil.

II. FRACTIONNEMENT DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATÉRIQUE D'AKONGO

1. Les terres rares dans la syénite de référence

La **figure III-1** situe le spectre de TR de la roche de la fosse par rapport à l'enveloppe obtenue à partir de dix spectres de syénites de l'axe Akongo-Lolodorf. Les concentrations en TR des différentes syénites ainsi que les rapports $(La/Yb)_{CH}$, Ce/Ce^* et Eu/Eu^* sont indiqués dans le **tableau III-1**. En fonction des échantillons, les concentrations en TR analysées sont extrêmement variables ($300 < \Sigma TR < 1500ppm$). La roche mère du profil d'Akongo est la moins riche en TR. Il est important de préciser que les échantillons de carottes de sondages effectués par le BRGM, étudiés par EDIMO, n'ont été prélevés que dans des zones de l'axe syénitique contenant des anomalies radiométriques élevées.

Tous les échantillons de syénite montrent un fractionnement important des TR avec enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes. Le rapport $(La/Yb)_{CH}$ varie entre 50 et 75. Les spectres de TR des syénites ne montrent pas d'éléments anomaux.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Σ TR	(La/Yb) _{ch}	Ce/Ce*	Eu/Eu*
SYF	69,48	139,97	65,84	10,71	2,93	6,54	2,66	1,13	0,90	0,13	300,29	52	0,98	1,07
1	129,78	299,01	127,96	21,33	4,63	11,88	5,70	2,19	1,60	0,23	604,31	55	1,11	0,89
2	193,93	403,72	176,53	28,70	6,78	15,98	6,98	2,50	1,73	0,24	837,09	76	1,03	0,97
3	419,90	741,16	277,05	44,70	10,49	26,23	13,70	5,71	4,45	0,60	1543,99	64	0,97	0,94
4	104,64	201,66	86,27	14,89	3,85	9,70	4,07	1,66	1,35	0,23	428,32	52	0,98	0,98
5	141,61	241,39	86,43	13,80	3,44	8,32	3,64	1,56	1,25	0,20	501,64	76	0,96	0,98
6	221,62	505,22	175,88	27,89	6,51	15,96	6,85	2,95	2,41	0,35	965,64	62	1,18	0,94
7	74,24	154,95	66,23	10,89	2,90	6,25	2,93	1,17	0,88	0,11	320,55	57	1,04	1,07
8	99,18	160,08	88,28	14,62	3,63	8,40	4,14	1,74	1,44	0,22	381,73	46	0,80	1,00
9	99,88	167,35	35,49	9,19	2,37	5,64	2,59	1,35	1,45	0,26	325,57	46	1,13	1,01
10	102,74	195,76	59,88	9,11	2,22	5,51	2,26	1,23	1,22	0,20	380,13	57	1,09	0,96
CI	0,2446	0,6379	0,4738	0,1540	0,0580	0,2043	0,2541	0,1660	0,1651	0,0254				

Tableau III-1 : concentrations en TR de la syénite de la fosse étudiée (SYF), de dix échantillons de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf (1 à 10) (d'après les données d'EDIMO, 1985) et de la moyenne des chondrites CI (d'après EVENSEN et al., 1978).

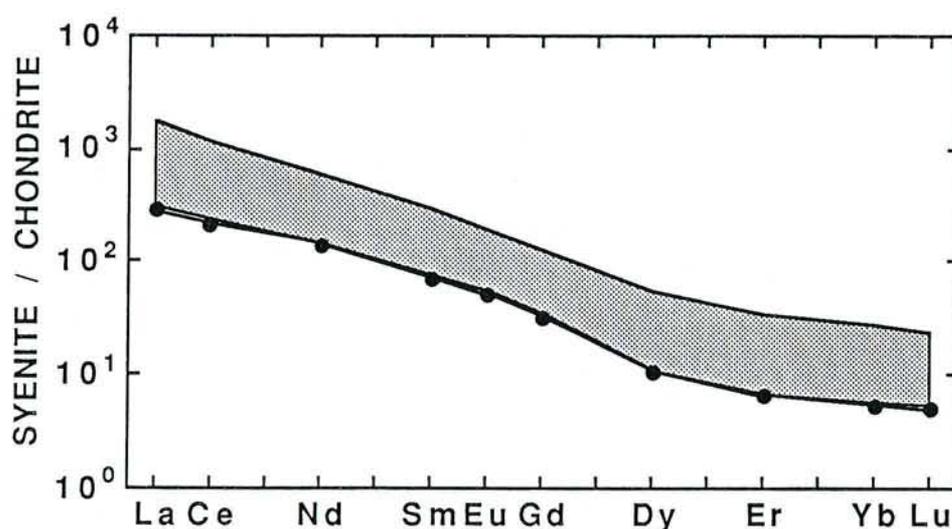


Figure III-1 : domaine de variation des concentrations en TR de dix échantillons de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf (d'après les données d'EDIMO, 1985), (●) représente le spectre de la syénite de la fosse d'Akongo.

2. Fractionnement des TR dans le profil d'altération

Il convient, ici, de différencier les zones où l'on observe la présence d'oxyhydroxydes et d'oxydes de fer (syénite pourrie, arène syénitique, taches rouges de la plinthite, pétroplinthite et horizon nodulaire meuble) et les zones qui en sont dépourvues, soit présentant une texture héritée de la roche mère (taches blanches de la plinthite), soit correspondant à un réseau de diaclases (veines blanches argileuses du saprolite). Ces dernières sont remplies par du matériel qui provient, d'une part, du lessivage des horizons sus-jacents et, d'autre part, de la néoformation de minéraux à partir des solutions percolantes.

2.1. Distribution des TR dans les zones ferrugineuses du profil d'Akongo

Les concentrations en TR des échantillons de syénite altérée (SYP), d'arène syénitique (SAJ et SAR), des taches rouges de la plinthite (PLTRa, PLTRb et PLTRc), de pétroplinthite (PPL) et de l'horizon argileux meuble [matrice (MATHNM) et nodules (NODHNM)] ainsi que les rapports caractéristiques [(La/Yb)_{ch}, (La/Yb)_{sy}, Ce/Ce*] sont reportées dans le **tableau III-2**. Les concentrations en éléments majeurs et en trace de ces échantillons font l'objet de l'annexe 3.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	ΣTR	(La/Yb) _{ch}	(La/Yb) _{sy}	Ce/Ce*
SYF	69,48	139,97	65,84	10,71	2,93	6,54	2,66	1,13	0,90	0,13	300,29	52	1,00	0,98
SYP	115,15	234,81	96,91	14,01	3,39	7,34	2,48	0,94	0,63	0,11	475,77	123	2,37	1,03
SAJ	84,74	199,14	67,93	10,24	2,34	5,55	1,93	0,74	0,42	0,07	373,10	136	2,61	1,21
SAR	100,24	239,50	81,32	12,12	2,67	5,90	2,02	0,77	0,51	0,11	445,16	133	2,55	1,22
PLTRa	52,56	157,00	48,84	7,95	1,91	4,44	1,94	0,81	0,62	0,13	276,20	57	1,10	1,46
PLTRb	55,85	123,20	50,71	8,21	2,01	4,62	1,77	0,75	0,52	0,10	247,74	72	1,39	1,09
PLTRc	64,90	127,21	54,71	9,07	2,24	5,29	2,09	0,87	0,57	0,11	267,06	77	1,47	0,99
PPL	83,14	145,89	51,80	8,50	1,99	5,41	2,45	1,22	0,88	0,18	301,46	64	1,22	0,98
MATHNM	67,86	123,19	44,07	6,95	1,63	4,43	2,48	1,19	1,11	0,17	253,08	41	0,79	1,00
NODHNM	52,26	95,46	31,25	5,51	1,26	3,87	1,92	0,89	0,70	0,17	193,29	50	0,97	1,04

Tableau III-2 : concentrations de dix TR des échantillons des syénites fraîche et pourrie (SYF et SYP), d'arène syénitique (SAJ et SAR), des taches rouges de la plinthite (PLTRa, b, c), de pétroplinthite (PPL) et de l'horizon nodulaire meuble [nodules (NODHNM) et matrice (MATHNM)]. Les rapports Ce/Ce, (La/Yb)_{ch} et (La/Yb)_{sy} sont également indiqués.*

Les rapports (La/Yb)_{ch} indiquent que les TR de l'ensemble des échantillons sont fractionnées avec enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes [$50 < (La/Yb)_{ch} < 140$]. Hormis pour un échantillon de la plinthite, aucune anomalie notable en Ce n'est observée.

Les spectres normalisés à la syénite de référence (SYF) sont présentés sur la **figure III-2**. Ils peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur forme :

- spectres avec un enrichissement en TR légères et un appauvrissement en TR lourdes (syénite pourrie et arène syénitique jaune et rouge ; **figure III-2A**) : les rapports Ce/Ce* sont compris entre 1,0 et 1,2. Les rapports (La/Yb)_{sy} varient de 2,35 à 2,60. On constate une rotation dextre des spectres normalisés à la syénite autour d'un axe matérialisé par le Gd.
- spectres plats avec un léger appauvrissement en TR (taches rouges de la plinthite ; **figure III-2B**) : les spectres ne montrent pas de fractionnement entre les TR lourdes et légères [$1,1 < (La/Yb) < 1,5$]. Toutefois, l'échantillon PLTRa présente une légère anomalie en Ce (Ce/Ce* = 1,5).
- spectres concaves avec un léger appauvrissement en TR (pétroplinthite, matrice et nodules de l'horizon nodulaire meuble ; **figure III-2C**) : l'appauvrissement est le plus marqué pour les TR intermédiaires (Nd, Sm, Eu et Gd).

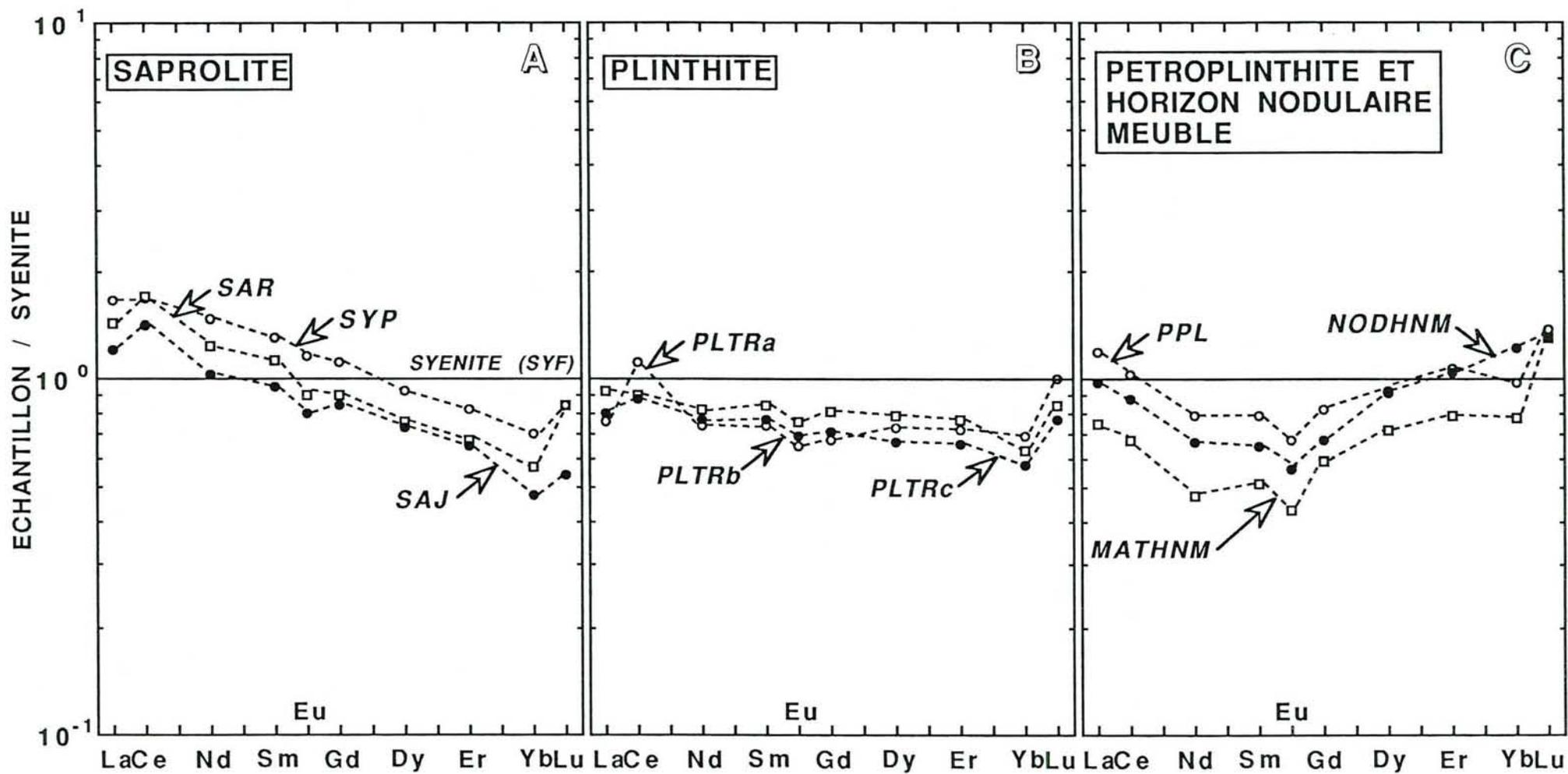


Figure III-2 : spectres de TR normalisés à la syénite (SYF) pour :
 A- le saprolite : syénite pourrie (SYP) et arène syénitique (SAJ et SAR),
 B- les taches rouges de la plinthise (PLTRa, b et c),
 C- la pétroplinthise (PPL) et l'horizon nodulaire meuble [nodules (NODHNM) et matrice (MATHNM)].

2.2. Distribution des TR dans les veines blanches du saprolite et les taches blanches de la plinthite

Les concentrations en TR des veines blanches du saprolite (de VB11 à VB1) et des taches blanches de la plinthite (PLTBa, PLTBb, PLTBc) ainsi que les rapports caractéristiques sont indiquées dans le **tableau III-3**. Les concentrations en éléments majeurs et en trace sont mentionnées dans l'**annexe 3** pour les échantillons de taches blanches de la plinthite et pour les veines VB3, VB4 et VB9.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Σ TR	(La/Yb) _{ch}	(La/Yb) _{sy}	Ce/Ce*
PLTBc	70,70	132,97	51,54	8,41	2,02	5,27	2,43	1,06	0,76	0,15	275,31	63	1,21	1,00
PLTBb	177,27	345,43	162,36	25,99	6,38	16,08	7,56	2,70	1,49	0,17	745,43	80	1,54	0,96
PLTBa	154,45	318,94	156,54	25,30	6,53	16,58	8,07	2,90	1,69	0,22	691,22	62	1,18	0,98
VB1	141,70	324,79	169,71	28,64	6,40	17,90	8,53	3,09	1,80	0,30	702,86	53	1,02	1,03
VB2	110,03	294,07	108,89	16,75	3,80	10,88	4,66	1,74	0,90	0,12	551,84	83	1,58	1,28
VB3	69,36	2855,79	70,94	11,01	3,06	19,88	2,72	0,97	0,61	0,27	3034,61	77	1,47	19,53
VB4	49,83	1395,34	41,14	6,07	1,54	9,88	1,42	0,56	0,43	0,13	1506,34	78	1,50	14,27
VB5	90,98	2106,00	81,84	12,17	2,84	13,59	2,95	0,96	0,56	0,15	2312,04	110	2,10	11,46
VB6	61,88	1168,33	39,45	5,45	1,32	8,66	1,25	0,54	0,40	0,10	1287,38	104	2,00	10,49
VB7	44,74	1101,89	37,64	5,53	1,54	9,28	2,14	0,68	0,43	0,07	1203,94	70	1,35	12,47
VB8	57,42	221,71	38,22	5,34	1,20	3,45	0,98	0,39	0,23	0,08	329,02	169	3,23	2,11
VB9	47,16	715,64	33,15	4,51	1,02	5,37	0,82	0,39	0,27	0,07	808,4	118	2,26	8,16
VB10	203,01	364,32	101,97	13,35	2,45	6,58	2,35	0,83	0,49	0,13	695,48	280	5,37	1,08
VB11	147,09	249,60	105,25	14,72	3,21	8,15	3,06	1,11	0,73	0,18	533,1	136	2,61	0,91

Tableau III-3 : concentrations de dix TR des échantillons de veines blanches du saprolite (VB) et des taches blanches de la plinthite (PLTBa, b, c). Les rapports Ce/Ce, (La/Yb)_{ch} et (La/Yb)_{sy} sont également indiqués.*

Par rapport aux chondrites, les TR montrent un fractionnement avec un enrichissement en TR légères ($50 < (La/Yb)_{ch} < 280$).

Les spectres normalisés à la syénite sont présentés sur la **figure III-3**. De même que précédemment, on peut classer ces spectres. Ici, les quatre groupes suivants apparaissent :

- **spectres avec un enrichissement en TR légères et appauvrissement en TR lourdes (VB10 et VB11 ; figure III-3A) :** ils correspondent aux veines très poreuses de la base du saprolite. les rapports (La/Yb)_{sy} sont les plus élevés du profil (2,6 pour VB11, 5,4 pour VB10). Les spectres ne montrent pas d'anomalies en Ce ($0,8 < Ce/Ce^* < 0,9$). Ils sont relativement comparables aux spectres de TR de la roche pourrie et des zones sableuses du saprolite (**figure III-2A**).
- **spectres avec une anomalie positive en Ce (VB9, VB8, VB7, VB6, VB5, VB4 et VB3 ; figure III-3B) :** ils correspondent aux veines les mieux individualisées du profil qui sont situées dans la partie médiane du saprolite. Hormis le Ce, les autres TR sont généralement appauvries par rapport à la syénite et elles sont fractionnées avec enrichissement en TR légères ($1,50 < (La/Yb)_{sy} < 3,20$). L'anomalie en Ce est très importante à part pour VB8 ($Ce/Ce^* = 2,1$). Ce/Ce* est compris entre 8,1 et 19,5. Les teneurs en Ce des veines peuvent être multipliées par 20 par rapport à la teneur en Ce de la roche mère. L'anomalie positive en Ce décroît lorsque le rapport (La/Yb)_{sy} augmente dans les veines de la partie médiane du saprolite ($r = 0,877$; $n = 7$) (**figure III-4**). Les spectres présentant une anomalie en Ce, obtenus en ICP-AES, montrent aussi une anomalie en Gd. Certains échantillons ont été dosés en ID-MS (MICHARD et al., 1986). Les analyses montrent que le Gd n'a pas un comportement anormalique tandis que les anomalies en Ce sont une réalité. Les anomalies

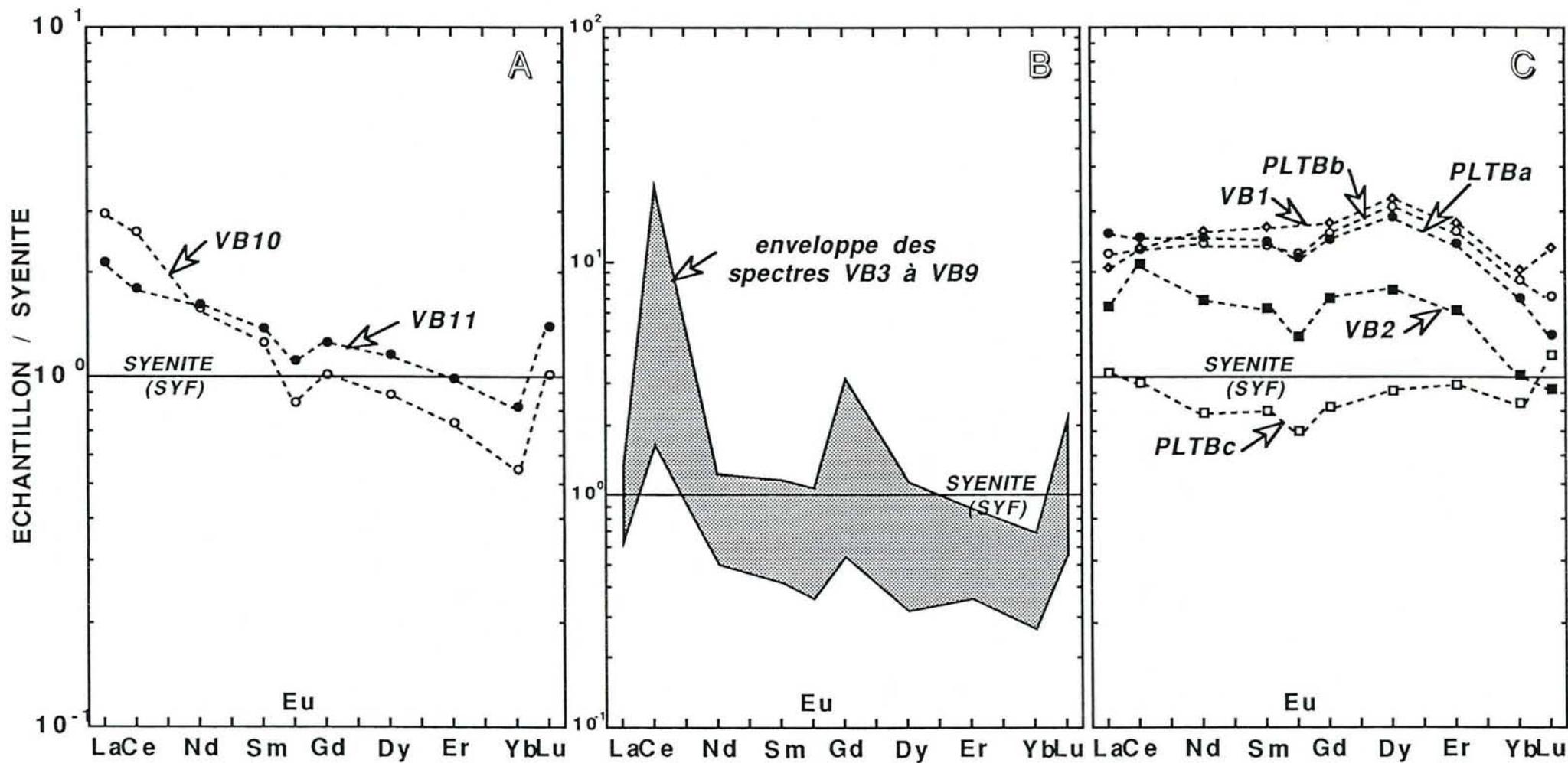


Figure III-3 : spectres de TR normalisés à la syénite (SYF) pour:
 A- les veines blanches de la base du saprolite (VB10 et VB11),
 B- les veines blanches de la partie médiane du saprolite (VB3, 4, 5, 5, 6, 7, 8, 9),
 C- les veines blanches du sommet du saprolite (VB1 et VB2) et les taches blanches de la plinthite (PLTBa, b, c).

en Gd, observées en ICP-AES, sont certainement un artefact analytique dû à la présence de fortes concentrations en Ce.

- spectres légèrement convexes avec un enrichissement en TR (VB1, VB2, PLTBa, PLTBb ; figure III-3C) : ils correspondent aux veines de la partie sommitale du saprolite et aux taches blanches de la base de la plinthite. Ils ne présentent pas d'anomalie en Ce. Les teneurs en TR de ces veines sont d'environ de 1,5 à 2 fois celles de la syénite.

- spectre légèrement appauvri en TR (PLTBc ; figure III-3C) : il correspond aux taches blanches du sommet de la plinthite. Sa forme est légèrement concave et rappelle celle des spectres de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble (figure III-2C).

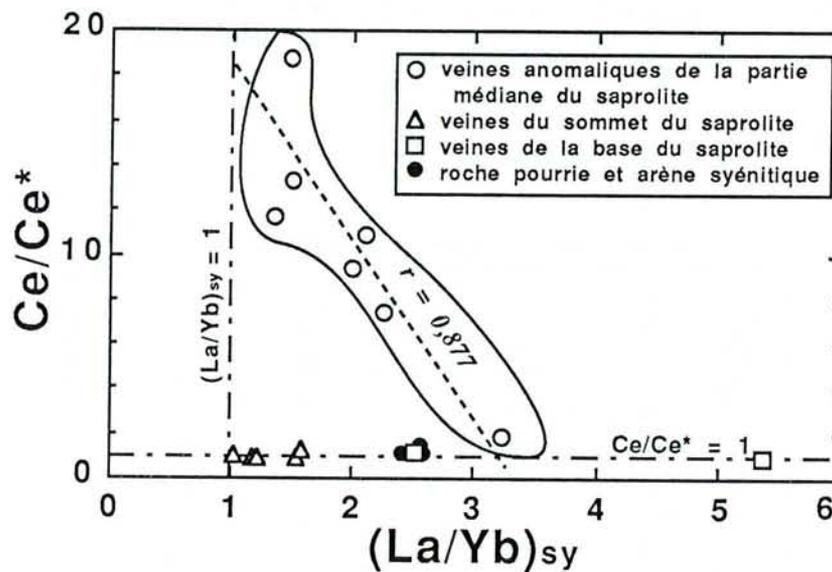


Figure III-4 : évolution du rapport $(La/Yb)_{sy}$ en fonction de Ce/Ce^* pour les différentes zones du saprolite (veines blanches et arène syénitique).

2.3. Répartition des TR entre les fractions granulométriques

Les concentrations en TR des fractions granulométriques [2000-200 μm (sables grossiers) ; 200-100 μm (sables fins) ; 100-50 μm (sables très fins) ; < 50 μm (fraction fine)] et des échantillons globaux (< 2000 μm) de la syénite pourrie, de saprolite, de plinthisite, de pétroplinthisite et d'horizon nodulaire meuble (\approx matrice) sont reportées dans le **tableau III-4**. Les pourcentages des fractions granulométriques des différents échantillons ainsi que les rapports caractéristiques [(La/Yb)_{ch}, (La/Yb)_{sy}, Ce/Ce*] sont également indiqués. Les concentrations en éléments majeurs et en trace sont mentionnées dans l'**annexe 4**. La concentration globale de chaque TR est recalculée à l'aide des pourcentages de chaque fraction granulométrique de l'échantillon considéré. Si l'on néglige l'erreur relative commise sur les pesées des fractions (\approx 0,05%) devant celles effectuées sur les mesures des concentrations en TR par ICP-AES, l'erreur relative sur les concentrations recalculées du La à l'Yb est d'environ 10% tandis que celle sur le Lu atteint 18%.

	% fractions	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	Σ REE	(La/Yb) _{ch}	(La/Yb) _{sy}	Ce/Ce*
SYP	-	115,15	234,81	96,91	14,01	3,39	7,34	2,48	0,94	0,63	0,11	475,77	123	2,37	1,03
2000-200 μm	65,84	62,53	118,76	49,65	7,76	1,87	4,19	1,51	0,65	0,44	0,07	247,43	96	1,84	0,98
200-100 μm	13,69	89,21	165,96	71,82	11,13	2,47	5,19	1,86	0,72	0,42	0,04	348,82	143	2,75	0,96
100-50 μm	12,51	135,98	250,26	107,82	16,67	3,76	7,86	2,89	1,04	0,61	0,05	526,94	150	2,89	0,95
< 50 μm	7,96	534,89	1014,67	436,11	66,12	14,05	29,45	10,33	3,56	1,93	0,29	2111,40	187	3,59	0,97
recalculé	-	149	280	120	18	4,1	8,7	3,1	1,1	0,7	0,1	586	149	2,86	0,97
\pm	-	15	28	12	2	0,4	0,9	0,3	0,1	0,1	0,02	-	-	-	-
SAJ	-	84,74	199,14	67,93	10,24	2,34	5,55	1,93	0,74	0,42	0,07	373,10	136	2,61	1,21
2000-200 μm	50,72	46,81	99,49	38,47	6,36	1,39	3,58	1,38	0,57	0,30	0,06	198,41	105	2,02	1,08
200-100 μm	23,60	55,46	118,02	43,92	7,43	1,77	4,30	1,62	0,59	0,38	0,04	233,53	99	1,89	1,10
100-50 μm	9,92	83,03	183,40	64,93	10,26	2,03	5,68	1,84	0,79	0,30	0,05	352,31	187	3,59	1,15
< 50 μm	15,76	288,56	587,85	198,31	30,69	6,55	14,63	5,52	1,95	0,94	0,20	1135,20	207	3,98	1,10
recalculé	-	91	189	68	11	2,4	5,7	2,1	0,8	0,4	0,1	370	146	2,79	1,10
\pm	-	9	19	7	1	0,2	0,6	0,4	0,1	0,0	0,02	-	-	-	-
SAR	-	100,24	239,50	81,32	12,12	2,67	5,90	2,02	0,77	0,51	0,11	445,16	133	2,55	1,22
2000-200 μm	31,56	52,37	117,24	41,92	6,66	1,35	4,61	1,28	0,59	0,36	0,09	226,47	98	1,88	1,15
200-100 μm	25,72	60,85	128,39	49,62	7,76	1,28	3,53	1,39	0,59	0,20	0,08	253,69	205	3,94	1,08
100-50 μm	12,44	79,19	164,31	63,01	10,38	2,18	4,78	1,87	0,74	0,34	0,11	326,91	157	3,02	1,07
< 50 μm	30,29	232,75	614,45	187,30	29,46	6,24	12,35	4,43	1,50	0,87	0,13	1089,47	182	3,49	1,36
recalculé	-	113	277	91	14	2,9	6,7	2,3	0,9	0,5	0,1	507	162	3,11	1,26
\pm	-	23	55	18	3	0,6	1,3	0,5	0,2	0,1	0,02	-	-	-	-
PL	-	83,45	147,31	57,80	9,47	2,04	5,06	2,43	0,92	0,77	0,15	309,40	73	1,40	0,95
2000-200 μm	7,89	80,45	131,55	63,64	11,04	2,67	7,03	3,26	1,57	0,88	0,13	302,22	62	1,18	0,85
200-100 μm	10,34	17,03	28,34	13,80	2,48	0,73	1,67	0,72	0,34	0,24	0,03	65,38	48	0,92	0,85
100-50 μm	6,45	46,05	77,07	35,78	5,91	1,44	3,43	1,73	0,73	0,56	0,13	172,83	56	1,07	0,87
< 50 μm	75,32	63,83	131,72	46,32	7,72	1,76	4,16	2,08	0,91	0,75	0,01	259,26	57	1,10	1,10
recalculé	-	59,16	117,49	43,64	7,32	1,70	4,08	2,01	0,89	0,70	0,03	237	57	1,10	1,05
\pm	-	6	12	4	1	0,3	0,4	0,2	0,1	0,1	0,01	-	-	-	-
PPL	-	83,14	145,89	51,80	8,50	1,99	5,41	2,45	1,22	0,88	0,18	301,46	64	1,22	0,98
2000-200 μm	23,79	98,1	182,40	66,59	10,79	2,39	6,63	3,21	1,42	0,99	0,19	372,71	67	1,28	1,01
200-100 μm	8,77	22,74	39,30	16,74	2,82	0,64	1,98	0,81	0,42	0,25	0,02	85,72	61	1,18	0,91
100-50 μm	6,26	68,58	123,48	49,04	8,01	1,76	4,90	2,22	1,01	0,67	0,15	259,82	69	1,33	0,96
< 50 μm	61,18	78,71	157,12	54,06	9,06	1,96	4,81	2,39	1,01	0,90	0,21	310,23	59	1,13	1,08
recalculé	-	77,78	150,70	53,45	8,86	1,93	5,00	2,44	1,06	0,85	0,18	302	62	1,19	1,05
\pm	-	8	15	5	1	0,2	0,5	0,2	0,1	0,1	0,04	-	-	-	-
HNM	-	67,86	123,19	44,07	6,95	1,63	4,43	2,48	1,19	1,11	0,17	253,08	41	0,79	1,00
2000-200 μm	15,68	77,25	124,92	52,26	9,24	2,08	5,72	3,03	1,22	0,81	0,19	276,72	64	1,24	0,88
200-100 μm	6,89	26,52	44,45	17,34	2,97	0,62	1,97	0,85	0,45	0,40	0,06	95,63	45	0,86	0,92
100-50 μm	6,61	35,47	55,84	23,42	3,97	0,92	2,36	1,20	0,68	0,64	0,13	124,63	37	0,72	0,86
< 50 μm	70,82	67,92	138,39	46,57	8,00	1,64	3,94	2,41	1,23	1,24	0,19	271,53	37	0,71	1,10
recalculé	-	64	124	44	8	1,6	4,0	2,3	1,1	1,1	0,2	251	40	0,78	1,05
\pm	-	6	12	4	1	0,2	0,4	0,2	0,1	0,1	0,04	-	-	-	-

Tableau III-4 : concentrations en dix TR des fractions granulométriques des différents horizons et des échantillons globaux (< 2 mm).

Les résultats sont présentés de deux manières. La première consiste à normaliser les teneurs en TR de chaque classe granulométrique à la syénite et à comparer les spectres obtenus au spectre de l'échantillon global. La deuxième montre la distribution de la somme des TR légères (Σ TR légères = La+Ce+Nd+Sm+Eu) et de la somme des TR lourdes (Σ TR lourdes = Gd+Dy+Er+Yb+Lu) dans les échantillons de sol en fonction des fractions granulométriques.

2.3.1. Spectres des fractions granulométriques normalisés à la syénite

Les spectres de TR normalisés à la syénite des fractions granulométriques sont présentés sur la **figure III-5** pour la syénite pourrie (A), pour le saprolite jaune (B) et rouge (C). Ils montrent tous la même forme que les spectres des échantillons globaux. Ils présentent un enrichissement relatif en TR légères et un appauvrissement en TR lourdes. Néanmoins, l'Eu, l'Yb et le Lu peuvent montrer quelques variations par rapport à l'allure globale des spectres.

Hormis ces variations, des points communs peuvent être observés entre les spectres de TR des fractions granulométriques. Ce sont les suivants:

- le spectre de la fraction des sables très fins se rapproche le plus du spectre de l'échantillon global,
- les spectres des fractions des sables grossiers et des sables fins sont appauvris en TR par rapport à la syénite et à l'échantillon global,
- le spectre de la fraction fine montre un enrichissement important en TR. Le fractionnement entre les TR légères et lourdes y est généralement plus élevé que dans les autres fractions granulométriques. Il est compris entre 3,6 et 4,0.

La **figure III-6** présente les spectres de la plinthite (A), de la pétroplinthite (B) et de l'horizon nodulaire meuble (C). En règle générale, les spectres de chaque fraction ont la même forme que le spectre de l'échantillon global. Ils sont appauvris en TR par rapport à la syénite. Ils montrent un léger appauvrissement en TR intermédiaires ce qui leur confère un aspect concave. De même que précédemment, il existe des traits communs entre les spectres. Ce sont les suivants :

- les spectres des fractions fines se rapprochent le plus du spectre global de chaque échantillon,
- les spectres des sables fins et très fins sont appauvris en TR de façon considérable par rapport à la syénite et au spectre de l'échantillon global,
- les spectres des sables grossiers sont légèrement enrichis par rapport à la syénite et à l'échantillon global.

2.3.2. Distribution des TR légères et des TR lourdes en fonction des fractions granulométriques

Les **figures III-7A** et **7B** présentent respectivement la distribution de la somme des TR légères et des TR lourdes, exprimée en %, en fonction des fractions granulométriques pour la syénite pourrie et l'arène syénitique (saprolite jaune et rouge). Les **figures III-7C** et **7D** montrent la même distribution pour les horizons sus-jacents : plinthite, pétroplinthite et horizon nodulaire meuble.

Les TR légères et les TR lourdes ont le même comportement dans le saprolite. La somme des TR (Σ TR) décroît de 40% dans les sables grossiers de la syénite pourrie jusqu'à 15% dans ceux du saprolite rouge

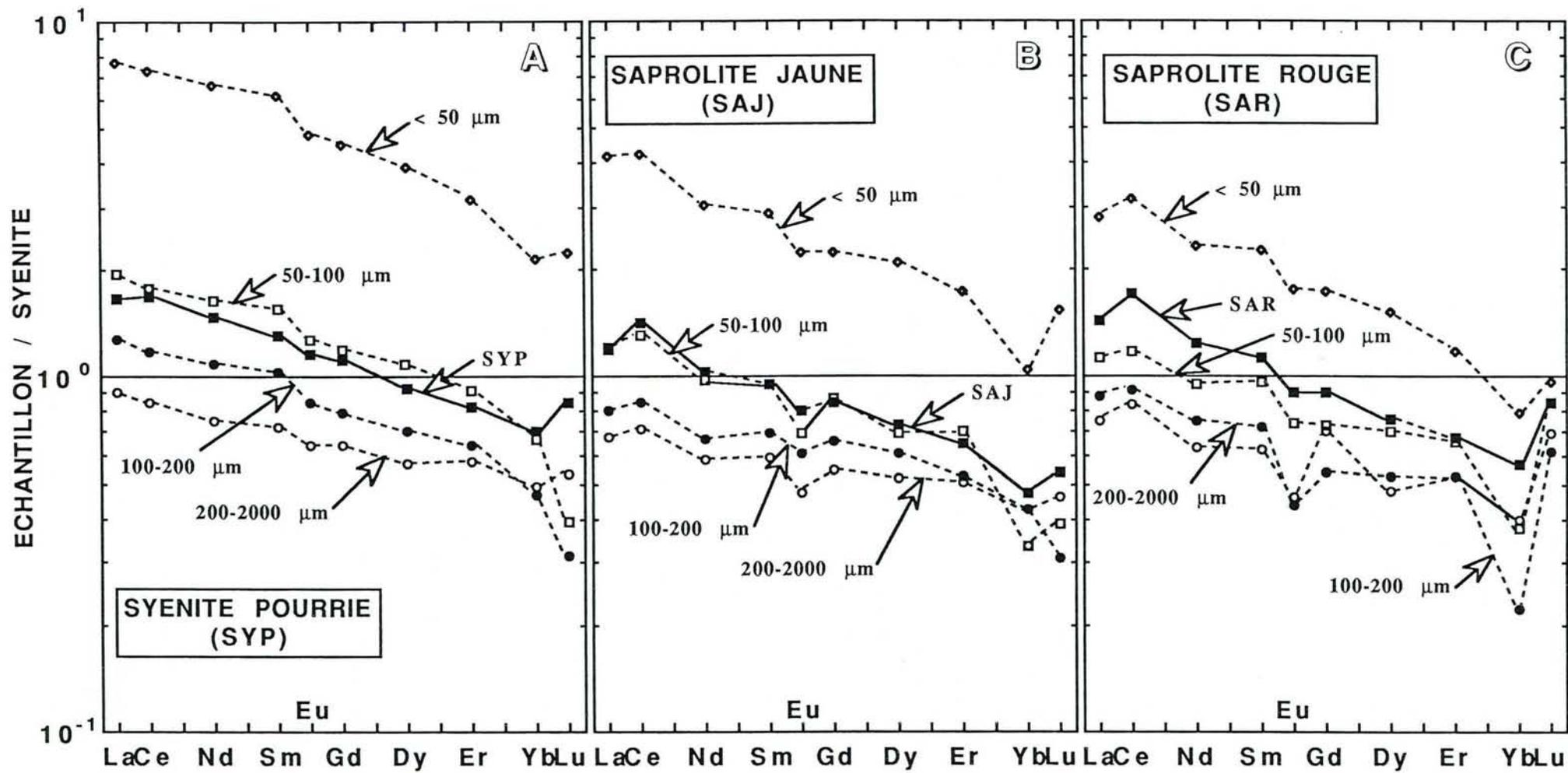


Figure III-5: spectres de TR normalisés à la syénite des différentes fractions granulométriques et de l'échantillon global de la syénite pourrie (A), du saprolite jaune (B) et du saprolite rouge (C).

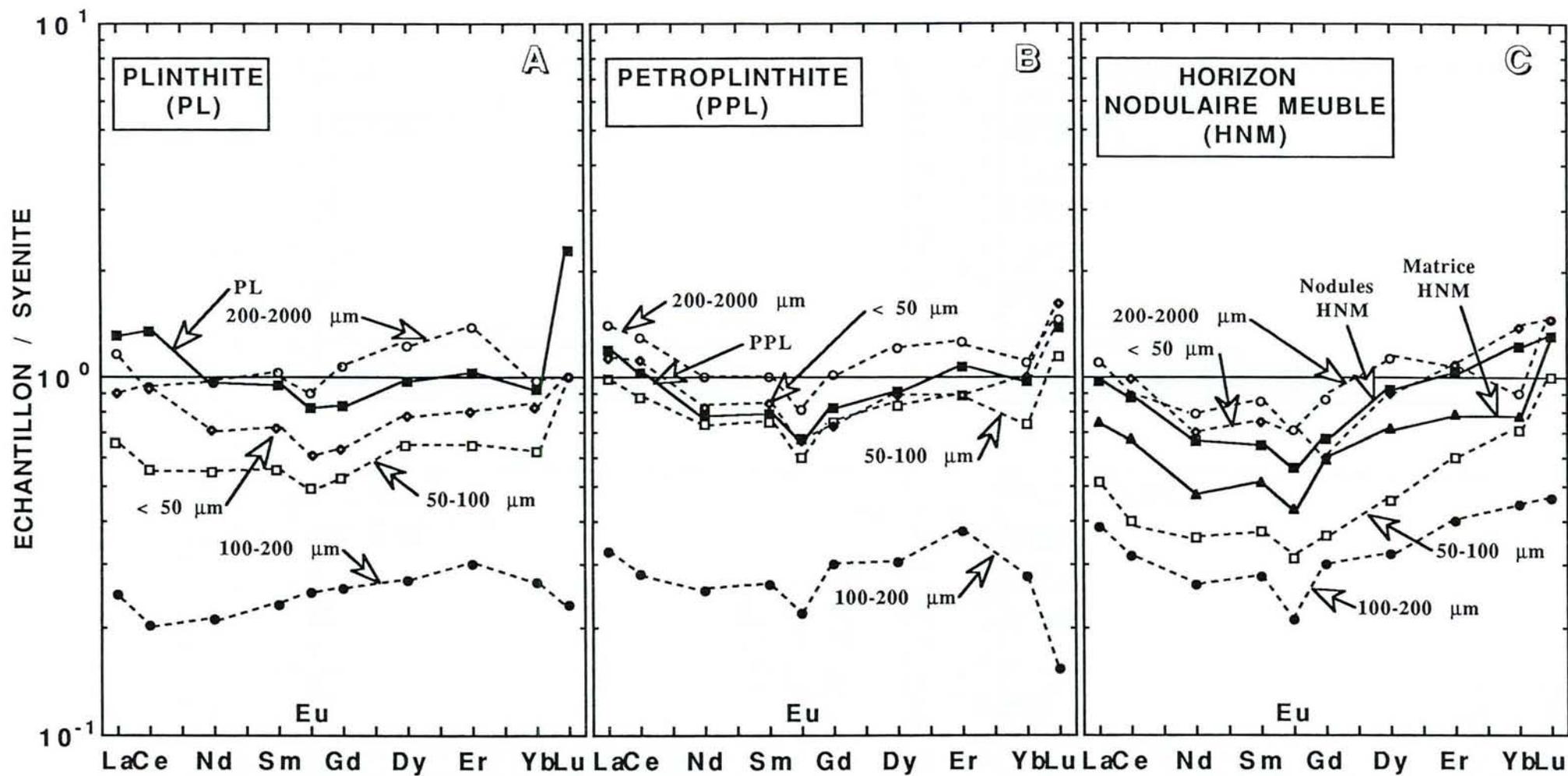


Figure III-6 : spectres de TR normalisés à la syénite des différentes fractions granulométriques et de l'échantillon global de la plinthite (A), de la pétroplinthite (B) et de l'horizon nodulaire meuble (C).

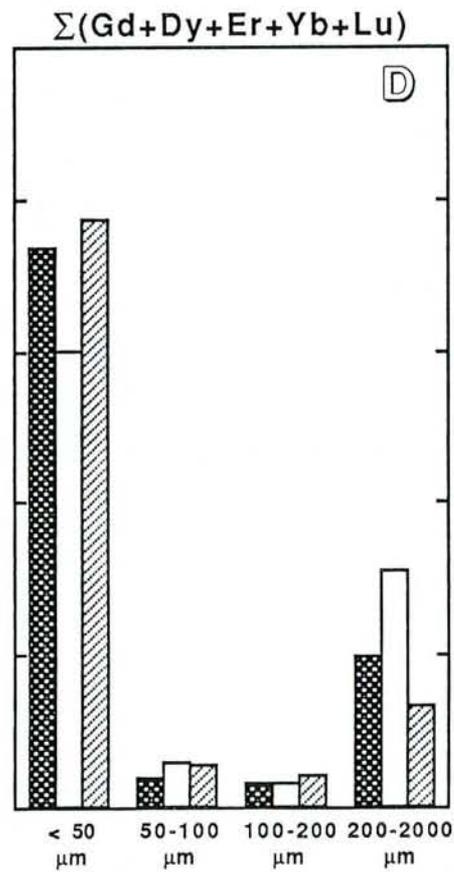
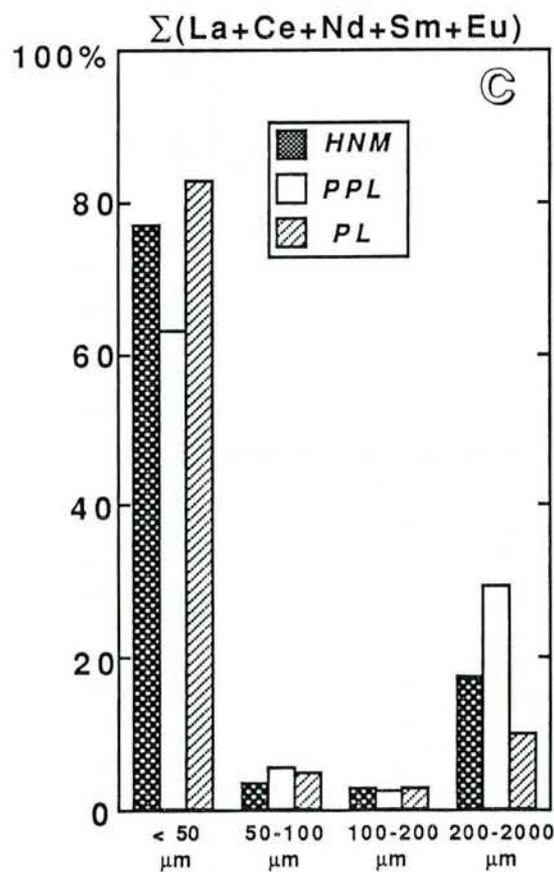
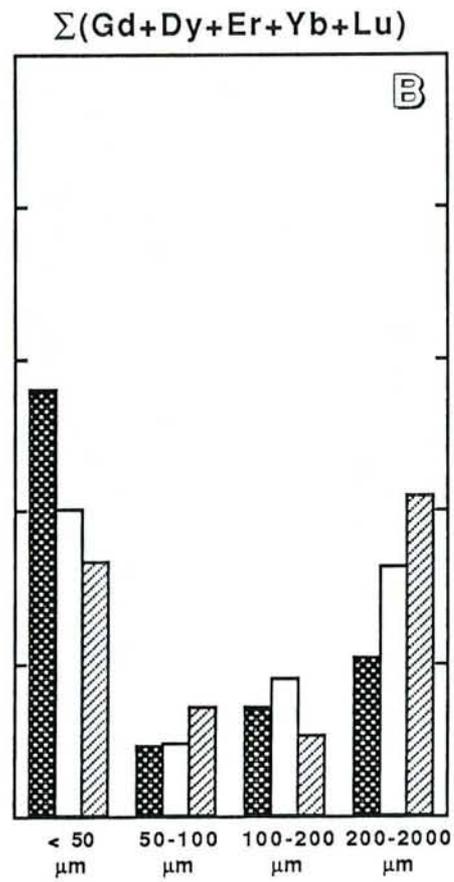
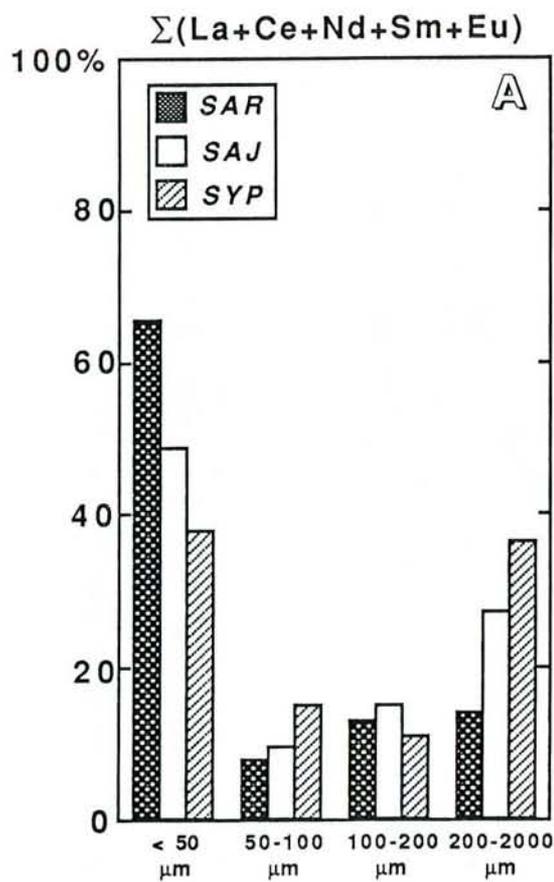


Figure III-7 : distribution des TR légères et des TR lourdes en fonction des fractions granulométriques pour la syénite pourrie et l'arène syénitique (A et B) et pour la plinthisite, la petroplinthisite et l'horizon nodulaire meuble (C et D).

(figure III-7A et 7B). La fraction fine présente les plus fortes concentrations en TR. La Σ TR augmente de 40 à 60% des fractions fines de la syénite pourrie à celles du saprolite rouge. Le pourcentage en TR des fractions intermédiaires (50-100 et 100-200 μ m) est faible (\approx 10%).

De même que dans le saprolite, les TR légères et lourdes ont un comportement identique dans la plinthite, la pétroplinthite et l'horizon nodulaire meuble (figure III-7C et 7D). Les fractions fines de chacun des horizons concentrent les TR (jusqu' à 80%). Les fractions grossières, qui ne représentent, dans ces horizons, pas uniquement des minéraux rélictuels mais aussi des concrétions ferrugineuses, ont des teneurs bien plus faibles. Les fractions 50-100 et 100-200 μ m sont extrêmement pauvres en TR légères et lourdes (5-10%).

3. Conclusion

Les spectres de TR normalisés aux chondrites des produits d'altération montrent toujours un fractionnement avec enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes.

Nous pouvons dégager, des résultats précédents, plusieurs traits caractéristiques du comportement des TR lors de l'altération de la syénite. De la base vers le sommet du profil on observe :

- un fractionnement avec enrichissement en TR légères par rapport au TR lourdes dans les échantillons de roche pourrie et d'arène syénitique (SYP, SAJ, SAR) et de certaines veines blanches de la base du saprolite (VB11 et VB10). Les TR se concentrent dans la fraction fine et, cela, de manière croissante de la syénite pourrie au saprolite rouge,
- une très forte augmentation des teneurs en Ce par rapport aux autres TR responsable d'anomalies positives élevées dans les veines blanches de la partie médiane du saprolite. Ces anomalies en Ce sont inversement corrélées à l'augmentation du rapport $(La/Yb)_{sy}$,
- un enrichissement en TR dans les veines blanches de la partie supérieure du saprolite et les taches blanches de la base de la plinthite. Dans ces zones ce sont surtout les TR intermédiaires qui s'accumulent,
- un appauvrissement en TR dans les horizons de la partie supérieure du profil (ensemble des taches rouges et taches blanches de la partie sommitale de la plinthite, pétroplinthite, matrice et nodules de l'horizon nodulaire meuble). Les TR se retrouvent concentrées principalement dans les fractions fines de ces horizons.

III. DISTRIBUTION DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LE PROFIL D'AKONGO

1. L'uranium et le thorium dans la syénite d'Akongo

En fonction de la provenance des échantillons de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf, EDIMO (1985) remarque une grande variabilité des teneurs en U-Th (certaines syénites présentent des indices uranifères avec des concentrations en U de l'ordre de 100 ppm) et du rapport U/Th ($0,4 < U/Th < 4$). La syénite de la fosse fait partie des syénites pauvres en U (5,7 ppm) avec un rapport U/Th voisin de 2 (tableau III-5). Les teneurs en Th (3 ppm) sont faibles par rapport à la teneur moyenne des syénites qui est de l'ordre de 30 ppm (WEDEPHOL, 1978).

2. Distribution verticale de l'U et du Th dans le profil d'Akongo

Les concentrations en Th et U des échantillons de la syénite et du sol ainsi que les rapports U/Th sont reportées dans le **tableau III-5**. La **figure III-8** représentent respectivement la distribution verticale de l'U (A) et du Th (B) dans les différents échantillons sélectionnés dans le profil d'Akongo.

	U	Th	U/Th
SYF	5,7	3,0	1,9
SYP	2,7	3,2	0,8
SAJ	1,3	4,9	0,3
SAR	1,1	5,1	0,2
VB9	< sd	1,6	-
VB4	< sd	1,3	-
VB3	< sd	1,0	-
PL TRa	1,6	6,4	0,3
PL TBa	< sd	5,1	-
PL TRb	1,7	4,5	0,4
PL TBb	< sd	4,7	-
PL TRc	1,4	4,9	0,3
PL TBc	1,4	5,2	0,3
PPL	2,2	12,4	0,2
MATHNM	3,6	14,3	0,3
NODHHM	3,1	20,9	0,2

Tableau III-5 : concentrations en U et en Th des différentes zones du profil d'Akongo et rapport U/Th (sd = seuil de détection).

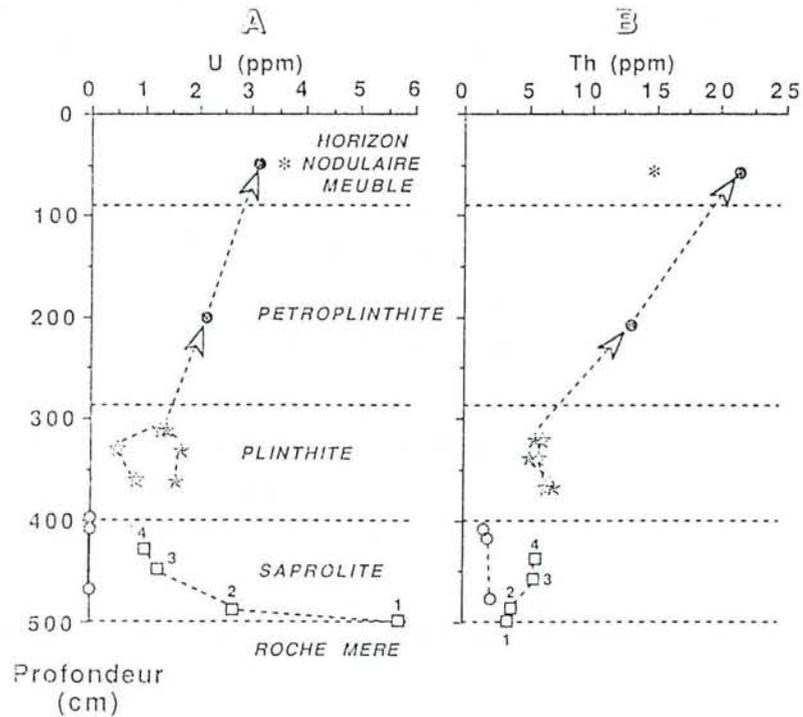


Figure III-8 : distribution verticale de l'U (A) et du Th (B) dans le profil d'Akongo.

- syénite fraîche (1), syénite pourrie (2) et arène jaune (3) et rouge (4),
- veines blanches (VB3, 4, 9),
- ☆ taches blanches de la plinthite (PLTBa, b, c),
- ★ taches rouges de la plinthite (PLTRa, b, c),
- pétroplinthite et nodules de l'horizon nodulaire meuble,
- ✱ matrice de l'horizon nodulaire meuble.

Dans le saprolite, les teneurs en U diminuent progressivement depuis la syénite fraîche jusqu'au saprolite rouge. Les veines blanches du saprolite ont des teneurs très faibles (< 1 ppm). Elles augmentent dans les taches blanches et rouges de la plinthite jusque dans l'horizon nodulaire meuble sans jamais atteindre la teneur initiale de la syénite (3 ppm dans la matrice de l'horizon nodulaire meuble contre 5 ppm dans la syénite).

Les teneurs en Th augmentent progressivement de la syénite au saprolite rouge. Les veines blanches sont, par contre, appauvries par rapport à la syénite (entre 1 et 1,5 ppm dans les veines contre 3 ppm dans la syénite). Les concentrations en Th continuent de croître dans la plinthite où elles sont approximativement les mêmes dans les taches blanches et les taches rouges. La pétroplinthite et l'horizon nodulaire meuble présentent, tous deux, des teneurs élevées en Th (entre 3 et 5 fois les teneurs de la roche mère). Les nodules de l'horizon nodulaire meuble sont riches par rapport à la matrice.

3. Distribution de l'U et du Th entre les fractions granulométriques

Les concentrations en U et en Th dans les différentes classes granulométriques sont reportées dans le **tableau III-6**. Les concentrations recalculées à partir des pourcentages des fractions sont également mentionnées. Les teneurs en U étant, pour les échantillons de syénite et de saprolite, souvent inférieures au seuil de détection du spectromètre d'émission, nous ne les avons pas prises en compte pour les calculs et la représentation graphique.

	% fractions	U	Th	U/Th		% fractions	U	Th	U/Th
SYP	-	2,7	3,2	0,8	PL	-	3,1	9,1	0,3
2000-200 μ m	65,84	-	1,5	-	2mm-200 μ m	7,89	10,9	9,2	1,2
200-100 μ m	13,69	-	2,0	-	200-100 μ m	10,34	4,2	4,2	1,0
100-50 μ m	12,51	-	2,6	-	100-50 μ m	6,45	2,1	8,6	0,2
<50 μ m	7,96	-	7,4	-	<50 μ m	75,32	1,9	8,5	0,2
recalculé	-	-	2,7	-	recalculé	-	2,9	8,1	0,4
±	-	-	0,5	-	±	-	0,6	3,0	-
SAJ	-	1,3	4,9	0,3	PPL	-	2,2	12,4	0,2
2000-200 μ m	50,72	-	2,8	-	2000-200 μ m	23,79	3,6	12,3	0,3
200-100 μ m	23,6	-	1,9	-	200-100 μ m	8,77	1,7	6,0	0,3
100-50 μ m	9,92	-	0,7	-	100-50 μ m	6,26	2,0	10,2	0,2
<50 μ m	15,76	-	5,2	-	<50 μ m	61,18	1,3	10,6	0,1
recalculé	-	-	2,8	-	recalculé	-	1,9	10,5	0,2
±	-	-	0,6	-	±	-	0,4	4,0	-
SAR	-	1,1	5,1	0,2	HNM	-	3,6	14,3	0,3
2mm-200 μ m	31,56	-	4,3	-	2000-200 μ m	15,68	4,8	14,6	0,3
200-100 μ m	25,72	-	1,6	-	200-100 μ m	6,89	2,3	3,3	0,7
100-50 μ m	12,44	-	2,2	-	100-50 μ m	6,61	2,0	4,8	0,4
<50 μ m	30,29	-	6,0	-	<50 μ m	70,82	3,9	13,0	0,3
recalculé	-	-	3,9	-	recalculé	-	3,8	12,0	0,3
±	-	-	0,8	-	±	-	0,8	2,4	-

Tableau III-6 : concentrations en U et Th des fractions granulométriques et des échantillons globaux des différentes zones du profil d'akongo et rapport U/Th.

Dans la plinthite et l'horizon nodulaire meuble, la majeure partie de l'U se concentre dans la fraction fine. Dans la pétroplinthite, les concentrations en U des sables grossiers et de la fraction fine sont équivalentes. Les fractions intermédiaires sont très pauvres (**figure III-9**).

Dans le saprolite, la majeure partie du Th se répartit entre la fraction fine et les sables grossiers (**figure III-10A**). Dans la fraction fine, les teneurs en Th progressent depuis la syénite pourrie jusqu'au saprolite rouge. L'enrichissement en Th de cette dernière est encore plus net dans les horizons supérieurs (plinthite, pétroplinthite et horizon nodulaire meuble) (**figure III-10B**).

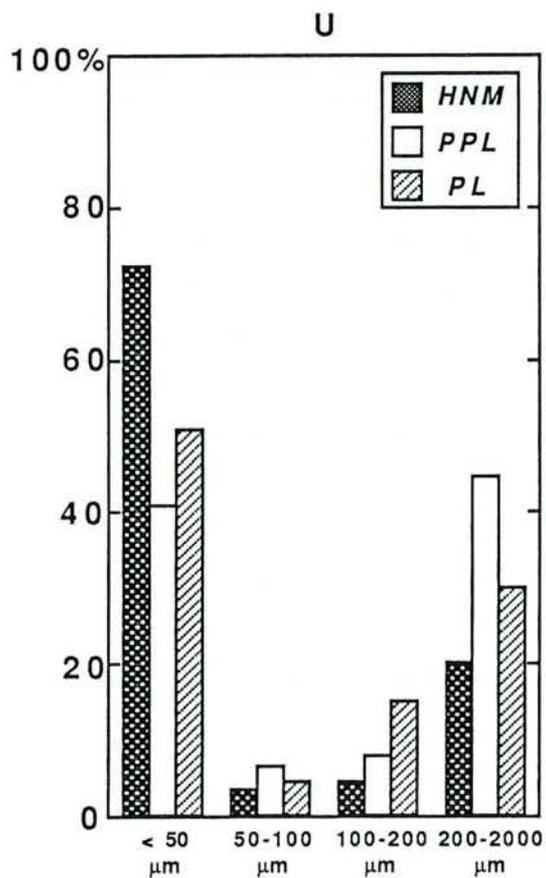
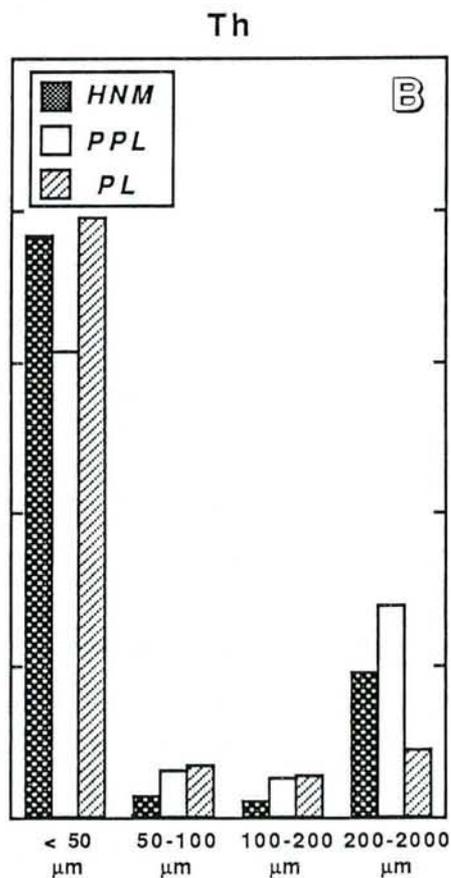
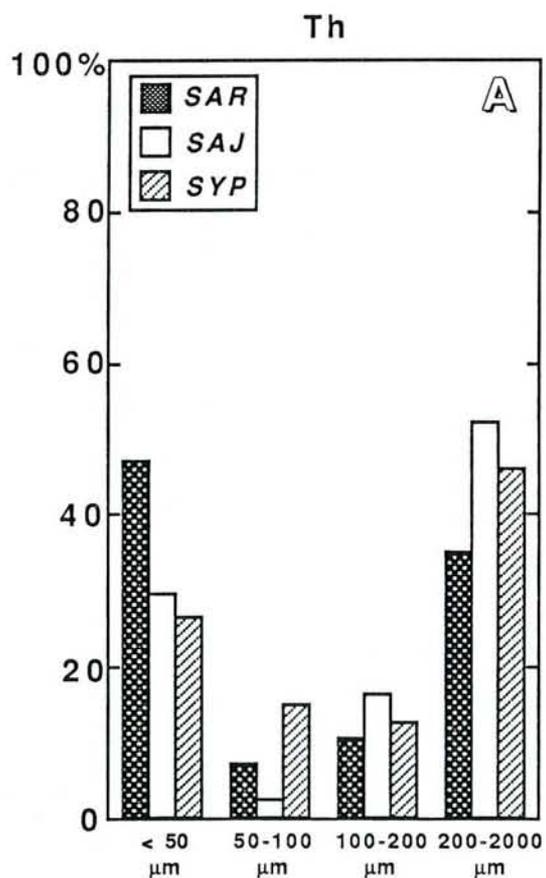


Figure III-9 : distribution de l'U dans les fractions granulométriques de la plinthite, de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble.

Figure III-10 : distribution du Th dans les fractions granulométriques du saprolite (A) et de la plinthite, de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble (B).



4. Conclusion

Dans ce profil, les comportements du Th et de l'U sont opposés. Le Th a un caractère résiduel prononcé. Les teneurs augmentent de la base vers le sommet du profil. Les plus fortes se rencontrent dans les zones les plus riches en fer (pétoplinthite, nodules ferrugineux) et, plus particulièrement, dans les fractions fines. Les teneurs en U diminuent fortement dans le saprolite. Il n'a pas été décelé dans les veines blanches (VB3, VB4, VB9). Il s'accumule dans les fractions fines des horizons enrichis en fer sans jamais atteindre la concentration rencontrée dans la syénite.

IV. ESTIMATION DES GAINS OU DES PERTES RELATIFS EN URANIUM ET EN TERRES RARES DANS LE PROFIL PAR L'APPLICATION DES CALCULS DE BILANS ISOVOLUMES ET ISOELEMENTAIRES

1. Choix d'un élément immobile par le calcul de bilans isovolumes dans différentes zones du saprolite

Plusieurs éléments sont susceptibles d'être utilisés comme éléments immobiles dans les calculs de bilans isoélémentaires. Ce sont généralement les éléments possédant les plus fortes charges des groupes IIIb, IVb et Vb de la classification périodique. Les plus classiques sont le titane et le zirconium (SUDOM et ST ARNAUD, 1971 ; NESBITT, 1979 ; NESBITT et al., 1980 ; CHESWORTH et al., 1981 ; CRAMER et NESBITT, 1983 ; MIDDELBURG et al., 1988 ; BILONG, 1988 ; MILNES et FITZPATRICK, 1989). Toutefois, ces deux éléments ne présentent pas toutes les garanties nécessaires à de bonnes estimations des bilans isoélémentaires. En effet, le titane peut être mobilisé lors de la ferrallitisation (GARDNER, 1980). La stabilité du zirconium en milieu latéritique est très controversée. De nombreux auteurs cités par MILNES et FITZPATRICK (1989) ont observé, dans les sols, des grains corrodés de zircon (principal minéral porteur de Zr dans les roches ignées). La métamictisation des zircons, c'est à dire la destruction du réseau cristallin sous l'effet de la désintégration radioactive de l'uranium et du thorium contenu dans le minéral, est le principal phénomène incriminé pour expliquer la plus grande altérabilité des grains.

A la vue de ces considérations, nous avons envisagé, dans ce travail, de comparer le comportement du thorium à celui du titane et du zirconium afin de choisir le plus adapté aux calculs de bilans isoélémentaires. En effet, le thorium a une mobilité extrêmement faible en solution aqueuse à basse température (LANGMUIR et HERMANN, 1980 ; GASCOYNE, 1982 ; CRAMER et NESBITT, 1983). S'il est libéré lors de la dissolution des minéraux porteurs, il précipitera *in situ*.

Si nous émettons l'hypothèse de la répartition homogène du Zr, du Ti et du Th dans la syénite aux dépens de laquelle le sol d'Akongo s'est formé, il est possible (1) de tester le comportement de ces éléments lors de l'altération isovolumétrique de la syénite et (2) de prendre l'un d'entre eux pour le calcul des bilans isoélémentaires. Nous avons reporté les variations de ces trois éléments (en %) en fonction des différentes zones du saprolite classées avec un gradient d'altération croissant (figure III-11). En outre, afin de minimiser les erreurs, les dosages ont été effectués sur des aliquotes prélevées sur des quantités importantes de roche et de sol. Les données numériques du bilan sont reportées dans le tableau III-7.

	Densité	Th	Ti	Zr
SAR	1,6 ± 0,1	-2 ± 24	9 ± 8	-20 ± 15
SAJ	1,4 ± 0,1	-12 ± 20	-34 ± 6	-49 ± 10
SYP	2,62 ± 0,05	-5 ± 23	-5 ± 4	-2 ± 15
SYF	2,75 ± 0,05	0	0	0

Tableau III-7 : densité de la syénite et densité apparente des zones d'altération isovolume (syénite pourrie, saprolite jaune et rouge).

Gains et pertes (en %) de Ti, Zr et Th dans les différentes zones du saprolite déduits du raisonnement isovolume.

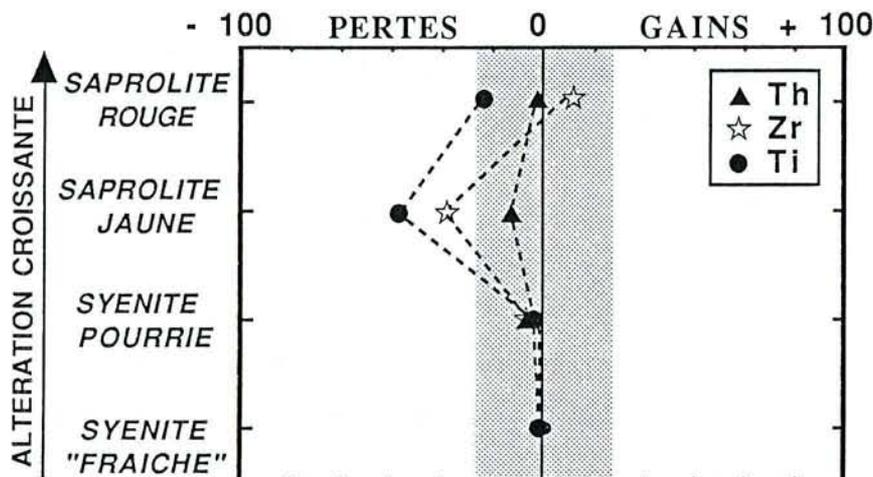


Figure III-11 : comparaison du comportement du Ti, du Zr et du Th lors de l'altération isovolume de la syénite d'Akongo. La zone ombrée à $\pm 20\%$ représente la marge dans laquelle on peut considérer un élément comme immobile d'après CRAMER et NESBITT (1983).

Il apparaît nettement que le thorium est l'élément le moins mobile dans le saprolite. Il est donc le plus approprié pour servir d'élément immobile dans les calculs des bilans isoélémentaires qui seront présentés par la suite.

2. Bilans isothorium des terres rares, de l'uranium, des éléments majeurs et de quelques éléments traces dans le profil d'Akongo

Les gains et les pertes, calculés à Th invariant et exprimés en pourcentages, des différents éléments sont consignés dans le tableau III-8 pour les éléments majeurs, dans le tableau III-9 pour les éléments traces (Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Ni, Rb, Sc, Sr, V, Zn, Zr, Y) et dans le tableau III-10 pour l'U et les TR. Les données brutes sont issues, pour les éléments majeurs et les traces mentionnées ci-dessus de l'annexe 3, des tableaux III-3 et III-4 pour les TR et du tableau III-5 pour l'U et le Th.

Le tableau III-11, réalisé à l'aide des données des tableaux III-9, 10 et 11, permet de visualiser la mobilité des éléments dans les différentes zones du profil. Nous avons également représenté, en regard du schéma du profil, les graphes pertes/gains (en %) pour l'U (figure III-12), pour les TR légères (Σ TR légères = La+Ce+Nd+Sm+Eu) et les TR lourdes (Σ TR lourdes = Gd+Dy+Er+Yb+Lu) (figure III-13).

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
SYF	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SYP	-8	1	-3	-61	-75	-33	10	1	-35
SAJ	-43	-21	-28	-93	-99	-92	-23	-25	-60
SAR	-50	-19	4	-95	-99	-95	-42	11	-61
VB9	146	69	-69	-81	-95	-91	5	161	72
VB4	82	32	-73	-79	-94	-96	-39	233	18
VB3	48	10	-83	-93	-95	-96	-58	38	36
PLTBa	-63	0	-66	-96	-99	-100	-94	9	-60
PLTRa	-65	-37	35	-97	-99	-97	-63	13	-65
PLTBb	-52	35	-72	-97	-100	-100	-95	-9	-49
PLTRb	-49	-10	74	-98	-100	-95	-46	77	-50
PLTBc	-54	13	-66	-96	-100	-99	-87	71	-71
PLTRc	-54	-9	69	-98	-100	-97	-61	50	-53
PPL	-85	-64	6	-98	-100	-100	-96	-23	-83
MATHNM	-84	-71	-43	-97	-100	-100	-94	-7	-87
NODHNM	-96	-83	32	-99	-100	-100	-100	-71	-86

Tableau III-8 : bilan isotherium pour les éléments majeurs.

	Co	Cr	Cu	Ga	Ni	Rb	Sc	Sr	V	Zn	Zr	Y
SYF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SYP	-28	5	47	8	-23	12	4	-5	-14	-19	4	-43
SAJ	-45	-7	66	-25	-33	-21	-14	-50	-34	-55	-42	-74
SAR	-41	115	97	3	9	-46	19	-55	-6	-48	-19	-74
VB9	-	174	-	181	187	-18	338	-19	24	-17	31	-29
VB4	31	282	-	160	253	-53	392	-52	60	51	37	-6
VB3	-	94	-	186	127	-68	414	-40	17	-34	28	74
PLTBa	-73	129	-43	-35	28	-95	26	-80	-51	-62	-47	31
PLTRa	-48	116	-29	-11	-14	-65	76	-76	50	-71	-15	-70
PLTBb	-75	140	-50	-26	38	-96	20	-75	-59	-61	-60	57
PLTRb	-19	207	5	29	38	-49	106	-51	78	-56	26	-64
PLTBc	-75	211	-30	1	83	-89	36	-87	-45	-43	-17	-51
PLTRc	10	156	-15	54	50	-65	89	-62	69	-54	1	-62
PPL	-84	249	-37	-45	-27	-96	-11	-95	18	-78	-61	-78
MATHNM	-88	299	-44	-56	-37	-95	-9	-97	-17	-77	-24	-80
NODHNM	-79	1765	-21	-64	-54	-99	19	-99	101	-90	-76	-92

Tableau III-9 : bilan isotherium pour les éléments-traces.

	U	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu
SYF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SYP	-56	54	56	37	22	7	4	-13	-23	-35	-21
SAJ	-86	-25	-12	-36	-41	-51	-48	-55	-60	-71	-67
SAR	-89	-14	2	-27	-33	-46	-46	-55	-60	-66	-50
VB9	-100	214	2280	117	82	60	278	47	57	16	-28
VB4	-100	57	2310	33	14	14	236	22	4	-6	81
VB3	-100	108	4051	110	96	115	511	120	77	29	169
PLTBa	-93	10	13	18	17	10	25	50	27	-7	-16
PLTRa	-87	-65	-48	-65	-65	-70	-68	-66	-66	-68	-53
PLTBb	-94	63	58	58	55	39	57	82	53	6	-16
PLTRb	-80	-47	-42	-49	-49	-54	-53	-56	-56	-62	-49
PLTBc	-86	-41	-45	-55	-55	-60	-53	-47	-46	-51	-33
PLTRc	-85	-42	-44	-48	-47	-53	-50	-51	-52	-61	-47
PPL	-91	-71	-75	-81	-81	-84	-80	-78	-74	-76	-66
MATHNM	-87	-79	-82	-86	-86	-88	-86	-80	-78	-74	-73
NODHNM	-92	-89	-90	-93	-93	-94	-91	-90	-89	-89	-81

Tableau III-10 : bilan isotherium pour l'U et les TR.

		pertes importantes -100 < Δx < -70 %	pertes moyennes -70 < Δx < -40 %	pertes modérées -40 < Δx < 0 %	gains faibles à moyens 0 < Δx < 100 %	gains importants Δx > 100 %
HORIZON NODULAIRE MEUBLE	NODULES	Na, K, Ca, Mg Si, Al, P, Ti Rb, Sr, Zn, Co, Zr Y, TR, U	Ni, Ga	Cu	Fe, V, Sc	Cr
	MATRICE	Na, K, Ca, Mg Si, Al, Ti, P Rb, Sr, Zn, Co, Zr, Y, TR, U	Fe Cu, Ni, Ga	Ti V, Sc Zr		Cr
PETRO- PLINTHITE		Na, K, Ca, Mg Si, P Rb, Sr, Zn, Co Y, TR, U	Al Cu, Ni, Ga Zr	Ti Ni, Sc	Fe, V	Cr
PLINTHITE	sommet TACHES ROUGES	Na, Ca, Mg Sr, Co, U	Si, P, K, Ba, Rb Cu, Zn, Y, TR	Al Co, Cu	Fe, Ti, Ni, Sc, V, Ga, Zr	Cr
	base	Na, Ca, Mg Sr, Co, U	Si, P, K, Ba, Rb Cu, Zn, Y, TR	Al Co, Cu, Zr, Ga	Fe, Ti, Ni, Sc, V	Cr
	sommet TACHES BLANCHES	Na, Ca, Mg Rb, Sr, U	Si, Fe, P, V, Zn, Zr TR	Y	Ti Ga	Cr
	base	Na, Ca, Mg Rb, Sr, U	Si, Fe, P, V, Zn, Zr	Ga	Al, Ti, Y, Ni, Sc TR	Cr
SAPROLITE	VEINES BLANCHES (zone médiane du saprolite)	Fe, Na, Ca, Mg U	K, Rb, Sr	Zn, Y	Si, Al, P Zr, V, Zn, Y TR légères - Ce TR lourdes - Gd	Ti, Ni, Cr, Ga, Sc Ce, Gd
	SAPROLITE ROUGE	Na, Ca, Mg U, Y	Si, P, Sr, Co, Zn TR lourdes	Al, Fe, K, Zn, V, Zr TR légères	Ti, Rb, Ga, Ni, Cu, Sc	Cr
	SAPROLITE JAUNE	Na, Ca, Mg U, Y	Si, P, Sr, Co, Zn TR lourdes	Al, Fe, K, Ti Sc, Rb, Ni, V, Zr, Cr, Ga, TR légères	Cu	
	SYENITE POURRIE	Ca	Mg, U, Y	Sr, V, Si, P, Fe, Na, Ni, Co, Zn TR lourdes = Gd, Dy, Er, Yb, Lu	Al, K, Ti, Cr, Cu, Ga, Rb, Sc TR légères = La, Ce, Nd, Sm, Eu	

Tableau III-11 : mobilité des éléments majeurs et en trace comparée au comportement de l'U, des TR légères et des TR lourdes d'après les calculs isothermiques.

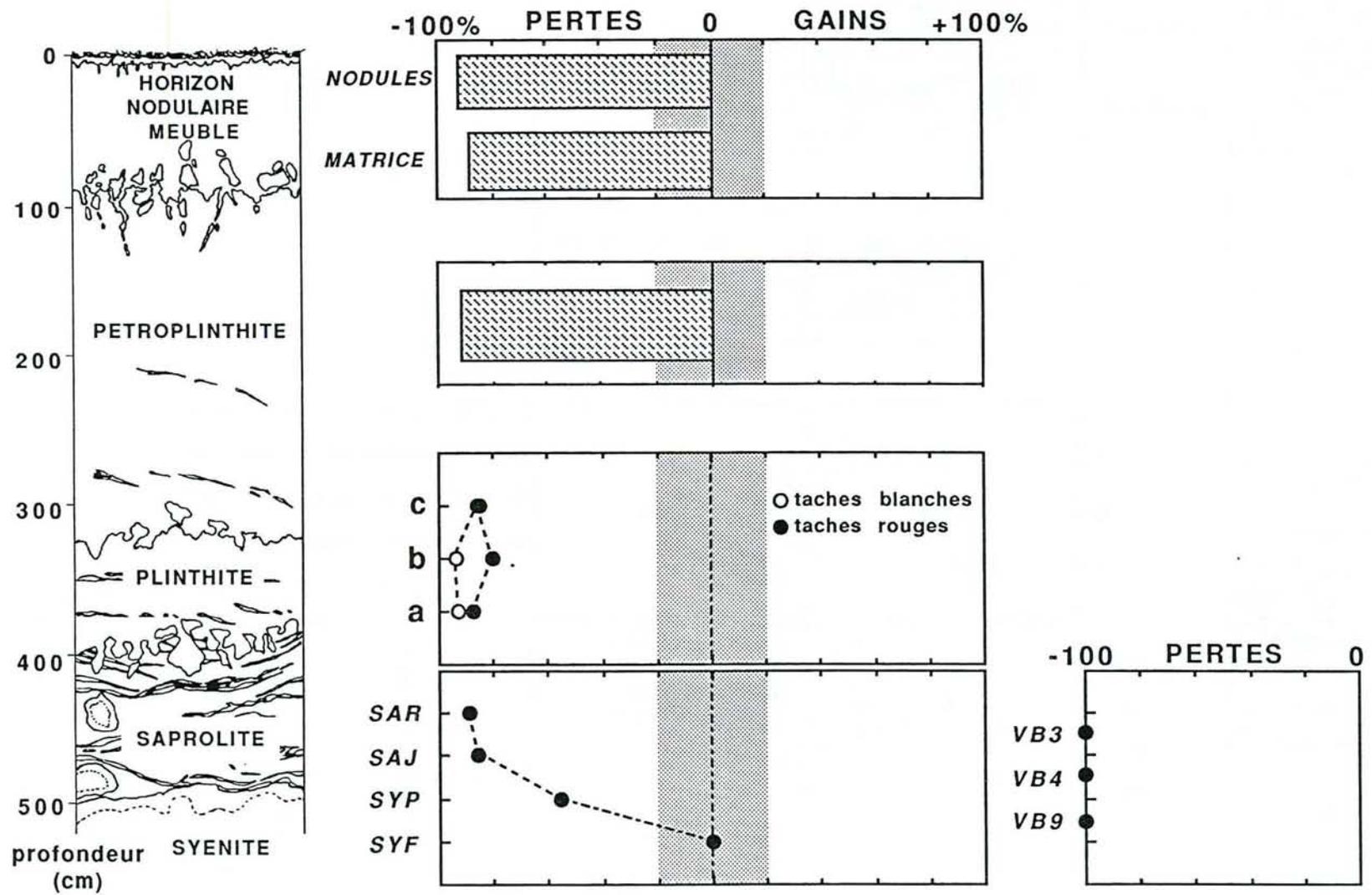


Figure III-12: bilan isotherm de l'uranium dans le profil latéritique d'Akongo.

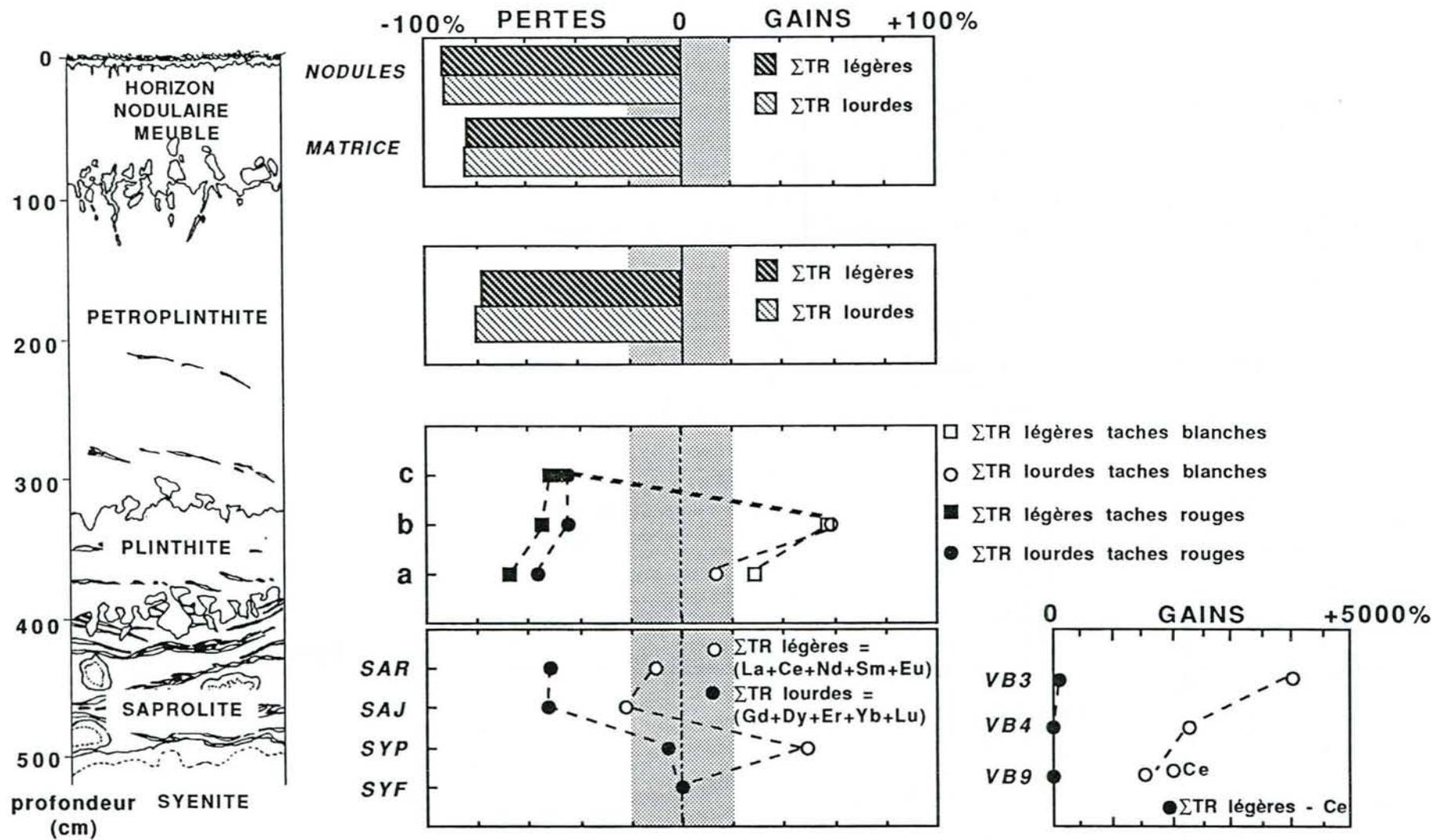


Figure III-13: bilan isotherm des TR légères et lourdes dans le profil latéritique d'Akongo.

Pour les différents horizons du profil, il ressort les faits suivants en ce qui concerne les éléments majeurs donnant l'essentiel de la "signature" latéritique (Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Si) (**tableau III-11**), les terres rares et l'uranium (**figures III-12 et 13**) :

- **éléments majeurs :**

• **au niveau du saprolite :**

saprolite sensu stricto (syénite pourrie, arène syénitique jaune et rouge) : le calcul de bilan isothorium met en évidence l'évacuation de plus en plus forte du sodium, du magnésium, du calcium et du silicium au fur et à mesure que progresse l'altération. Les pertes en potassium sont modérées. Dans les différentes zones du saprolite, l'aluminium est relativement immobile. Le titane montre des pertes modérées au niveau de l'arène jaune. Le fer se redistribue selon les domaines du saprolite : il est évacué de la syénite pourrie et de l'arène syénitique jaune et il s'accumule au niveau du saprolite rouge.

veines blanches de la partie médiane : on peut s'interroger sur le bien fondé de l'application des calculs isothorium dans ces zones. En effet, celles-ci étant allochtones et sans relation directe avec le substrat syénitique, le Th devrait y être absent selon l'hypothèse de l'immobilité du Th au cours de l'altération. Néanmoins ces calculs donnent une bonne idée des éléments qui s'accumulent dans ces zones tel que l'aluminium, le silicium et le titane.

• **au niveau de la plinthite :**

taches rouges : les alcalins, les alcalinoterreux ainsi que le silicium y sont fortement évacués. L'aluminium subit des pertes modérées tandis que le fer s'accumule de manière absolue dans ces domaines.

taches blanches : à ce niveau, les alcalins, les alcalino-terreux, le silicium et le fer sont évacués tandis que l'aluminium s'accumule.

• **au niveau de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble :**

les alcalins et les alcalino-terreux, la silice et l'aluminium sont évacués de façon importante. Le fer a un comportement contrasté : il s'accumule au niveau de la pétroplinthite et des nodules de l'horizon nodulaire meuble tandis qu'il est évacué de la matrice de ce dernier horizon.

- **terres rares et uranium :**

• **au niveau du saprolite :**

saprolite sensu stricto : l'uranium est très fortement évacué. Les pertes augmentent fortement de la syénite pourrie au saprolite rouge (**figure III-12**). Cet élément présente un comportement analogue à celui du Na, du Ca et du Mg. Les TR légères sont redistribuées au sein de l'horizon (**figure III-13**), elles sont accumulées au niveau de la syénite pourrie (de 54% pour le La à 7% pour l'Eu) et ensuite subissent une légère perte (de -14% pour le La à -46% pour l'Eu). Le comportement des TR légères est tout à fait particulier dans le saprolite car aucun autre élément n'est redistribué pareillement. Les TR lourdes montrent un appauvrissement croissant de la syénite pourrie jusqu'au saprolite rouge sans atteindre une perte très importante (de -46 à -66%). Le P, la Si, le Ba, le Sr, le Co et le Zn ont un comportement similaire dans cet horizon,

veines blanches de la partie médiane : l'accumulation des TR dans ces zones est moyenne (< 100%). Elle est comparable à celle de la Si, de l'Al, du P, du Zr et du V. Toutefois, on note un enrichissement exceptionnel en Ce (jusqu'à 4000% de gain). D'autres éléments sont également accumulés de façon très importante au niveau des

• *au niveau de la plinthite :*

taches rouges : l'uranium est fortement exporté. Les TR sont moyennement évacuées. Toutefois il y a une accumulation un peu plus importante des TR lourdes. Dans cet horizon les TR ont un comportement analogue à celui du P et du Zn avec appauvrissement à la base de la plinthite et enrichissement au sommet,

taches blanches : l'uranium et tous les alcalins et alcalinoterreux sont évacués de ces zones. Les TR légères et les TR lourdes ont le même comportement dans les différents ensembles de taches blanches. C'est à dire qu'il apparaît une redistribution des TR avec un enrichissement des taches blanches de la partie basse et un appauvrissement des taches du sommet de la plinthite,

• *au niveau de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble :* l'U et les TR sont fortement évacuées. La grande majorité des éléments contenus dans la roche mère sont dans le même cas (alcalins, alcalinoterreux, Si, Al, P, Zn, Co). Le Cr est, dans ce profil, l'élément qui possède le plus fort caractère résiduel.

3. Conclusion

Il ressort, de ces calculs, plusieurs indications sur le comportement des TR, de l'U, du Th et de leurs accompagnateurs majeurs et traces :

- par rapport au Zr qui présente de faibles pertes et au Ti qui montre des redistributions importantes au sein du profil, le caractère résiduel prononcé du Th en fait un élément de choix pour le calcul des bilans isoélémentaires.
- en ce qui concerne les éléments majeurs donnant l'essentiel de la "signature" latéritique, le bilan est globalement soustractif, hormis pour le fer, dans les horizons supérieurs du profil (pétroplinthite et horizon nodulaire meuble). Dans les zones dérivées de la syénite (syénite pourrie, arène syénitique, taches rouges et blanches de la plinthite) où bat la nappe phréatique, les alcalins, les alcalinoterreux ainsi que la silice sont lessivés. Le fer est redistribué sur de faibles distances induisant la présence côte à côte de zones déferruginisées et de zones enrichies en fer au niveau de la plinthite. Dans le saprolite, le fer est évacué. L'aluminium et le titane sont relativement stables et s'accumulent de façon relative dans la base du profil. Dans les veines blanches argileuses, il y a une accumulation d'aluminium, de silicium et de titane. Ces accumulations témoignent de l'apport de matière par les solutions du sol à ces niveaux.
- l'U a un comportement similaire aux alcalins et aux alcalinoterreux les plus mobiles (Na, Ca, Mg)
- les TR ont un comportement complexe et particulier qui ne ressemble à celui d'aucun des autres éléments. Schématiquement, il apparaît que les TR légères et les TR lourdes sont évacuées de la partie sommitale du profil (pétroplinthite et horizon nodulaire meuble), dans toutes les taches rouges et les taches blanches du sommet de la plinthite. Elles s'accumulent dans les taches blanches de la base de la plinthite et dans les veines blanches du saprolite avec, dans ces dernières, une accumulation tout à fait remarquable de Ce. Au niveau des zones du saprolite à altération isovolume, le comportement des TR est caractérisé par la juxtaposition de zone de départ (saprolite jaune) et d'accumulation (syénite pourrie) qui concentrent le TR légères mais non les TR lourdes qui sont évacuées de façon importante.

V. DISCUSSION-CONCLUSION

Cette discussion ne sera consacrée qu'aux mouvements globaux des TR, de l'U et du Th dans le sol latéritique. Les bilans recevront un éclairage par les données minéralogiques qui seront présentées dans les chapitres suivants. Les relations entre la redistribution des éléments à l'échelle du profil et la minéralogie ne seront abordées que dans les interprétations et conclusions générales.

1. Terres rares

Les données bibliographiques sur le comportement géochimique des TR en milieu continental démontrent l'itinéraire complexe de ces éléments dans les sols. Il est reconnu que les TR sont mobiles lors de la pédogénèse. Toutefois, les TR ne migrent pas en solution sur de grandes distances, elles sont le plus souvent redistribuées au niveau du profil (McLENNAN, 1989). Habituellement, les produits d'altération montrent un enrichissement en TR légères et un appauvrissement en TR lourdes (BALASHOV, 1964 ; RONO, 1967). Les TR lourdes sont plus mobiles car elles forment, avec les ligands organiques et minéraux, des complexes plus stables en solution que les TR légères (CANTRELL et BYRNE, 1987 ; WOOD, 1990 ; ELDERFIELD, 1990). Toutefois, NESBITT (1979) a observé un enrichissement en TR lourdes dans les zones peu et moyennement altérées d'une diorite en Australie. Il attribue cet enrichissement à la différence de stabilité des minéraux porteurs de TR. Les phases primaires concentrant plus particulièrement les TR lourdes pourraient être plus stables que celles enrichies en TR légères. Dans les produits kaoliniques des zones de diaclases entre les boules de roche altérée, où il n'y a pas de minéraux porteurs primaires, NESBITT (1979) note un appauvrissement global en TR. Le spectre normalisé à la diorite de cette zone montre, toutefois, un fractionnement avec enrichissement en TR légères, ce qui confirme tout de même la mobilité plus importante des TR lourdes dans les milieux supergènes.

Quelques études portent plus spécifiquement sur le comportement des TR en milieux latéritiques (STEINBERG et COURTOIS, 1976 ; TOPP et al., 1984 ; DUDDY, 1980 ; TRESCASES et al., 1986 ; FORTIN, 1990 ; MARKER et DE OLIVEIRA, 1990 ; MELFI et al., 1990 ; SOUBIES et al., 1990). Il ressort de ces études que les TR sont redistribuées à l'échelle du profil. En général, les TR sont lixiviées des parties sommitales par hydrolyse et elles s'accumulent à la base du profil. L'étude menée sur un sol Australien, ayant subi une altération poussée, par DUDDY (1980) montre que l'accumulation en TR à la base du profil est due à l'augmentation du pH dans les zones situées au voisinage de la roche mère. La barrière peu perméable que crée celle-ci bloquerait les solutions. La dissolution des minéraux primaires amènerait à un confinement des solutions avec, corrélativement, une augmentation du pH. Celle-ci favoriserait la précipitation des TR et leur fractionnement avec enrichissement des produits d'altération en TR légères. Un exemple plus spectaculaire est décrit à Curitiba (Brésil) par FORTIN (1990). Le niveau de base de la séquence paléolatéritique étudiée présente une accumulation très importante de carbonates de TR légères [lanthanite $(LREE)_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$]. Ce minéral présente une anomalie négative en Ce prononcée. L'itinéraire que propose l'auteur, pour les TR, à travers le profil est le suivant : (1) les TR sont mobilisées dans le sommet du profil, hormis le Ce qui précipite associé avec le Mn (des anomalies positives en Ce ont été déterminées) (2) à la base du profil, les solutions rencontrent des formations carbonatées, à ce niveau le pH augmente et les TR légères et une partie des TR lourdes

débarrassées préalablement du Ce précipitent sous forme de lanthanite déficitaire en Ce, (3) l'autre partie des TR lourdes précipite plus bas dans le profil.

Nous voyons donc qu'une autre caractéristique des profils latéritiques est de montrer un fractionnement particulier du Ce. Les accumulations préférentielles de Ce par rapport aux autres éléments du groupe sont indépendantes du substrat sur lequel se développe le sol. Plusieurs auteurs ont observé des anomalies positives en Ce dans de nombreuses régions du globe. Parmi ceux-ci, l'on peut citer :

- STEINBERG et COURTOIS (1976) qui ont trouvé des anomalies positives importantes dans des cuirasses ferrugineuses développées sur des amphibolites, des brèches basaltiques et des gabbros en Côte d'Ivoire,
- BONNOT-COURTOIS (1981) qui a observé des anomalies positives dans la cuirasse ferrugineuse du sol développé sur le granite de Korhogo (Côte d'Ivoire),
- FORMOSO et al. (1989) qui ont signalé, dans des sols développés sur phonolite au Brésil, des accumulations de Ce associées à de la kaolinite dans des fissures semblables aux veines blanches du profil d'Akongo,
- BOULANGE et al. (1990) qui, sur les produits d'altération de la syénite néphélinique de Passo Quatro (Brésil), ont trouvé d'importantes anomalies positives en Ce.

Ces anomalies sont généralement interprétées comme le résultat, lors de la pédogénèse, de la précipitation du Ce sous forme tétravalente insoluble. RANKIN et CHILDS (1976) et FORTIN (1990) ont montré que le Ce s'accumule en relation avec le Mn.

Le sol d'Akongo représente un cas général pour l'étude du comportement des TR en milieu ferrallitique actuel où tous les cas de figures du fractionnement des TR sont représentés. Ce profil est développé sur une roche cristalline banale qui ne présente pas d'enrichissement préalable en TR ($\Sigma TR = 300$ ppm). La roche de la fosse étudiée présente initialement un fractionnement prononcé $[(La/Yb)_{ch} = 50]$. Cette signature de la roche mère se conserve plus ou moins dans toutes les zones du sol $[50 < (La/Yb)_{ch} < 280]$.

Dans le profil étudié, une fraction des TR de l'horizon nodulaire meuble, de la pétroplinthite, de toutes les taches rouges et des taches blanches du sommet de la plinthite est évacuée. La partie restante s'accumule de manière relative du fait de la perte de matière importante de ces zones. Les spectres normalisés à la syénite montrent un appauvrissement global en TR et plus particulièrement en TR intermédiaires. Par la suite, les TR peuvent être accumulées de façon absolue dans les deux types de pièges suivants :

- le premier correspond aux zones de circulation des eaux marquées, soit par une déferruginisation importante (taches blanches de la plinthite), soit par une accumulation de matériau argileux (veines blanches du saprolite). Les produits secondaires des taches blanches et des veines du sommet du saprolite sont enrichis en TR intermédiaires (les spectres normalisés à la syénite sont convexes). Les veines blanches de la partie médiane du saprolite sont enrichies en TR légères mais surtout de façon remarquable en Ce. Le Ce précipite seul dans la porosité intraagrégats des veines à la faveur de conditions oxydantes particulières sous forme d'oxyde cérique (BRAUN et al., 1990, **annexe 2**). En ce qui concerne les anomalies positives en Gd mesurée en ICP-AES, les données obtenues sur les mêmes échantillons en ID-MS montrent que celles-ci sont certainement un artefact analytique en ICP-AES dus aux fortes teneurs en Ce.
- le deuxième type de piège se localise dans la roche pourrie du banc de syénite du fond de la fosse. Dans cette zone l'enrichissement en TR légères est particulièrement net. Les fractions fines sont les plus enrichies. Cet enrichissement serait à mettre en relation avec le schéma proposé par DUDDY (1980) qui consiste à dire que les

TR, mobilisées et transportées après la dissolution des minéraux vecteurs primaires et secondaires, sont piégées par une augmentation du pH (et la présence de ligands minéraux) au voisinage de la roche mère peu perméable.

2. Uranium et thorium

Les travaux concernant la distribution de l'U et du Th dans les sols latéritiques témoignent, d'une part, que l'uranium peut être fortement lixivié ou bien accumulé de manière absolue dans certaines zones des profils (MOREIRA-NORDEMANN et SIEFFERMANN, 1979) tandis que le Th a un caractère fortement résiduel et qu'il s'accumule proportionnellement à l'intensité de l'altération. Toutefois le Th peut être exporté lors du lessivage des phases argileuses. En d'autres termes, l'U est mobilisé principalement sous forme soluble et le Th sous forme solide associé aux particules d'argiles.

L'appauvrissement en U dans le sol est à mettre en relation avec la forte mobilité en condition oxydante de l'ion UO_2^{2+} sous forme de complexes stables. L'enrichissement en U dans certaines zones des profils serait lié (1) à la perte de masse lors de la ferrallitisation (2) à la présence des oxyhydroxydes et d'oxydes de fer sur les surfaces desquels l'U se trouverait adsorbé préférentiellement (LANGMUIR, 1978 ; HSI et LANGMUIR, 1985 ; LOWSON et SHORT, 1986) et (3) à la persistance dans le profil de minéraux lourds rélictuels enrichis en U (zircon, monazite ...).

PLILER et ADAMS (1962) ont étudié une paléoaltération latéritique du Carbonifère d'une granodiorite (Colorado). Dans les premiers stades de l'altération, la majeure partie de l'U et une faible proportion du Th sont lixiviées et/ou lessivées tandis que, dans la partie supérieure du profil, les teneurs en U et Th augmentent jusqu'à atteindre environ quatre fois les teneurs de la roche mère. L'altération artificielle de la granodiorite par un acide dilué montre que la majeure partie de l'U est lixiviée tandis que le Th est peu affecté.

GUENIOT (1983) a étudié la distribution verticale de l'U sur un sol colluvial de pente développé sur l'une des syénites de l'axe Akongo-Lolodorf à indice uranifère [$U \approx 60\text{ppm}$]. Il constate que 70% de l'U de la roche mère sont éliminés dès le saprolite et que les teneurs ne cessent de décroître vers la surface. Il a montré également que l'U pouvait être piégé dans les sols de bas de pente et dans les sols argileux. Dans la latérite de Goyoum (Cameroun) développée sur gneiss (MULLER et CALAS, 1989), les teneurs en U augmentent très légèrement de la base vers le sommet du profil d'altération avec toutefois un enrichissement important des nodules ferrugineux du sol. Le Th suit le même devenir avec un enrichissement plus conséquent.

Lors de l'altération de la syénite d'Akongo, l'U mobilisé lors de la dissolution des minéraux primaires est fortement lixivié dès le saprolite tandis que le Th précipite *in situ*. Les teneurs augmentent de manière proportionnelle à l'altération comme le montre le calcul du bilan isovolume. Les faibles teneurs en Th des veines blanches du saprolite peuvent s'expliquer par le fait que ces zones ne sont pas dérivées directement de la syénite et que le Th n'est pas transporté en solution aqueuse. Dans le reste du profil, le Th continue de s'accumuler de façon progressive tandis que l'U est lixivié et a un comportement analogue à celui des éléments les plus mobiles en milieu latéritique (Na, Ca et Mg).

CHAPITRE IV

PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES PHASES PRIMAIRES ET DE LEURS PRODUITS D'ALTERATION

PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES PHASES PRIMAIRES ET DE LEURS PRODUITS D'ALTERATION

I. INTRODUCTION

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence les mouvements et les fractionnements globaux des TR, de l'U par rapport au Th à l'échelle du profil de sol. Celui-ci se propose de dresser l'inventaire et de définir l'organisation des phases primaires de la syénite et des principaux produits secondaires en étudiant, plus particulièrement, l'altération des minéraux accessoires, principaux vecteurs de TR-U-Th.

L'étude pétrologique et minéralogique de l'altération des minéraux essentiels et accessoires de la syénite d'Akongo a été effectuée sur des lames minces, des agrégats à structure conservés et des minéraux séparés de la fraction 100-200 μm provenant des différents horizons du profil. Les observations ont été menées aux échelles microscopique et ultramicroscopique. Notre intérêt a plus spécifiquement porté sur les premiers stades de l'altération de la roche mère et, plus précisément, sur le passage de la syénite fraîche à la syénite pourrie. En effet, l'abondance croissante des minéraux secondaires communs et, plus particulièrement, des oxydes et oxyhydroxydes de fer dans les autres domaines du sol masque complètement les minéraux primaires et les minéraux secondaires intéressant cette étude.

II. INVENTAIRE DES MINERAUX PRIMAIRES ET SECONDAIRES

Les phases minéralogiques primaires et secondaires, répertoriées dans la syénite et ses produits d'altération, sont indiqués dans le **tableau IV-1**. Les fractions pondérales des minéraux majeurs et accessoires de la syénite et de quelques phases du saprolite sont également indiquées. La fraction pondérale de quartz n'a pu être quantifié dans la syénite du fait de sa rareté et de son habitus en cristaux de très petite taille associés à l'albite et au microcline perthitique. BILONG (1988) a estimé sa fraction pondérale à environ 1% d'après le calcul de la norme de cette roche.

III. RELATION ENTRE LES PHASES PRIMAIRES ET LEURS PRODUITS D'ALTERATION

1. Altération des minéraux majeurs

1.1. Microcline perthitique et albite

Les cristaux de microcline perthitique mesurent environ de 100 à 3000 μm et sont engrenés. Ils montrent un réseau de fissures suborthogonales. L'albite se présente en fuseau dans le microcline. Les cristaux de grande taille présentent une extinction onduleuse et des granulations périphériques locales composées de petits cristaux d'albite et de microcline peu ou pas perthitiques. Les minéraux en inclusion sont peu nombreux dans les perthites. Il s'agit souvent de grains de zircon et d'épidote localisés dans les fuseaux d'albite.

	SYENITE FRAICHE	SYENITE POURRIE	SAPROLITE ARENE	SAPROLITE VEINES BLANCHES
PHASES MAJEURES				
Microcline	} 80% ± 5*		} (≈ 60%)	
Albite				
Augite ægyrinique	14% ± 1			
Actinote	1,2% ± 0,1			
Biotite	1,1% ± 0,1			
Magnétite	2,3% ± 0,2		(≈ 2%)	
PHASES ACCESSOIRES				
Zircon	0,02% ± 0,01			
Epidote	0,9% ± 0,1			
Apatite	0,93% ± 0,09			
Allanite	0,10% ± 0,02			
Sphène	0,13% ± 0,03			
Quartz	rare			
PHASES SECONDAIRES MAJEURES				
Halloysite-kaolinite			(≈ 30%)	(≈ 90-95%)
Gœthite-hématite			(≈ 5-10%)	
PHASES SECONDAIRES PORTEUSES DE TR ET DE Th				
Florencite				
Rhabdophane			?	?
Cérianite		?		
Thorianite			?	?

*Tableau IV-1 : phases minéralogiques de la syénite d'Akongo et des produits d'altération saprolitique, - * les % pondéraux des minéraux primaires ont été obtenus au compteur de points (cf chap. V), - () les % pondéraux des minéraux du saprolite, indiqués entre parenthèses, sont issus des données de BILONG (1988).*

L'altération se manifeste, en premier lieu, par la dissolution des fuseaux d'albite (**figure IV-1A**). Elle progresse ensuite suivant le réseau de fissures suborthogonales du microcline et entre les grains. Ceci aboutit au déchaussement de ces derniers et à la création consécutive d'une porosité importante. Les cavités laissées par la disparition de l'albite sont comblées, de place en place, par un plasma jaune pâle qui se colore en jaune-orange dans le saprolite rouge. Ce plasma constitue une enveloppe autour des microclines en cours d'altération (**figure IV-1B**). Il est composé, en proportions variables, d'halloysite et de gœthite. L'halloysite apparaît sous forme de baguettes tubulaires de 1 à 10 µm de longueur dans les pores inter- et circumgranulaires (TROLARD et al., 1990). Des vermicules de macrokaolinite prennent naissance au sein de ce plasma. Les cristaux de microcline s'altèrent ensuite très progressivement. Ils donnent sa texture sableuse au saprolite et sont encore abondants dans l'horizon nodulaire meuble ($\approx 10\%$). Le microcline est l'un des minéraux les plus résistants à l'altération dans ce profil.

1.2. Augite ægyrinique

Les grands cristaux de clinopyroxène (de 1 à 6 mm) sont subautomorphes et fortement corrodés. Les contours des grains sont crénelés. Les cristaux sont coronitisés par l'amphibole, la biotite et la magnétite (**figure IV-2**). Ils sont de couleur vert sombre et montrent un pléochroïsme discret. Ils sont fracturés en tous sens indépendamment des plans de clivages. Certaines fissures sont remplies d'épidote et de biotite tandis que les plans de clivage sont soulignés par la présence de minéraux opaques en abondance (ilménite, hématite, magnétite) et de petite taille (5-20 µm). Certains cristaux contiennent, également, des inclusions de sphène et de zircon.

Le clinopyroxène est l'un des premiers minéraux à s'altérer. Il disparaît complètement dès la syénite pourrie. Toutefois, les fantômes des grains sont reconnaissables jusque dans les taches rouges de la plinthisite. Le fer exsudé précipite, dans les fissures et les plans de clivage des cristaux, sous forme de gœthite. Ceci a pour effet de créer un cloisonnement laissant, à la place des plages de pyroxène, de grandes cavités plus ou moins comblées par un plasma gœthitique.

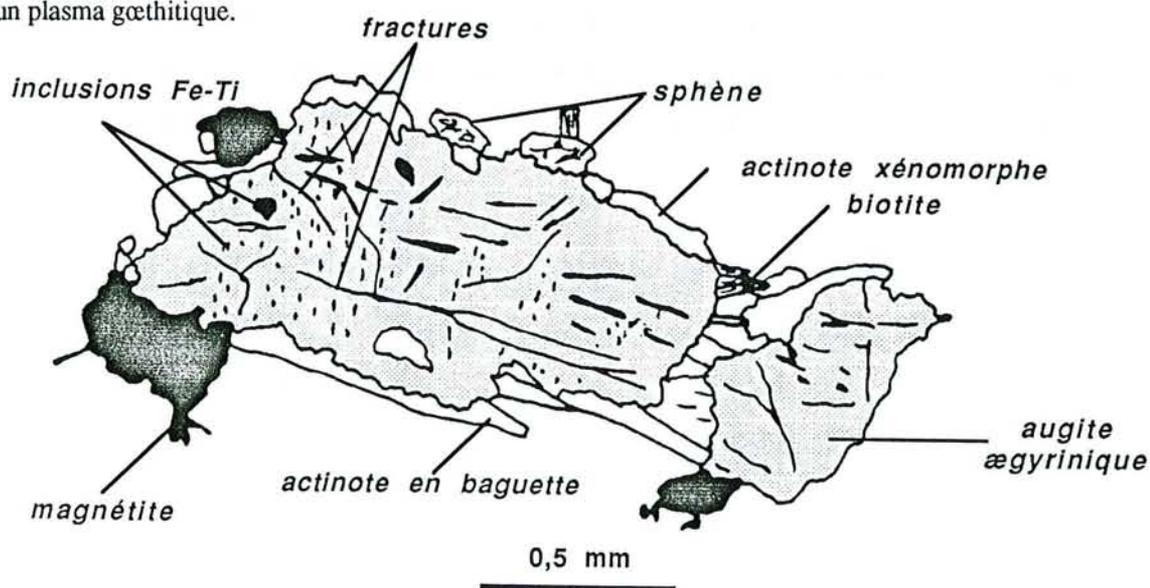


Figure IV-2 : aspect du pyroxène coronitisé par l'amphibole, la biotite et la magnétite dans la syénite (dessin d'après photographie en microscopie optique)

Figure IV-1

A - Aspect de l'altération des cristaux de microcline perthitique montrant la porosité laissée par la dissolution des fuseaux d'albite et par de grands golfes de corrosion du microcline. Grain provenant de l'arène syénitique jaune (MEB-électrons secondaires).

B - Plasma argileux halloysitique entourant un cristal de microcline altéré (MEB-électrons secondaires).

C - Figures d'altération losangiques des grains de magnétite. Grains provenant du saprolite (MEB-électrons secondaires).

D - Morphologie caractéristique d'un grain de zircon provenant de la syénite fraîche (MEB-électrons rétrodiffusés par la grille).

E - Grain de zircon partiellement dissout provenant d'une veine blanche halloysitique (MEB-électrons rétrodiffusés par la grille).

F - Vue en lame mince montrant l'association entre un grain partiellement altéré d'apatite (Ap) et des cristaux d'allanite (All). Ces derniers entourent et cloisonnent le grain d'apatite. Les minéraux voisins sont des cristaux de microcline (Mi) non altérés. La lame mince a été préparée avec l'échantillon de syénite le moins altéré (MEB-électrons rétrodiffusés).

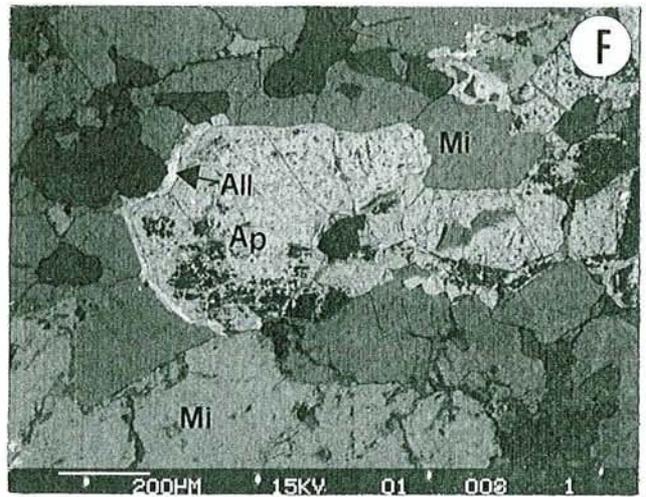
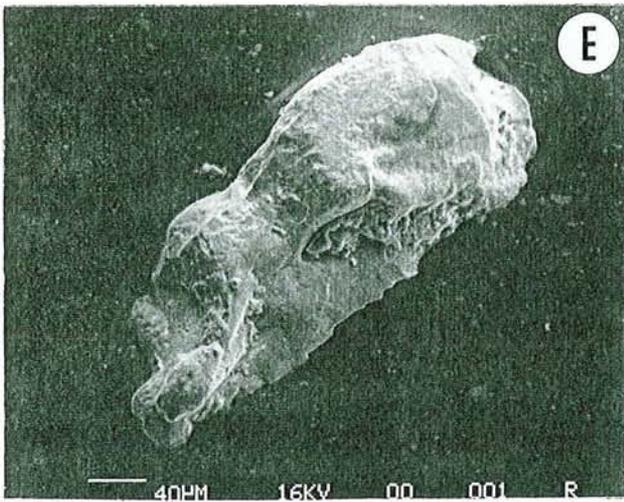
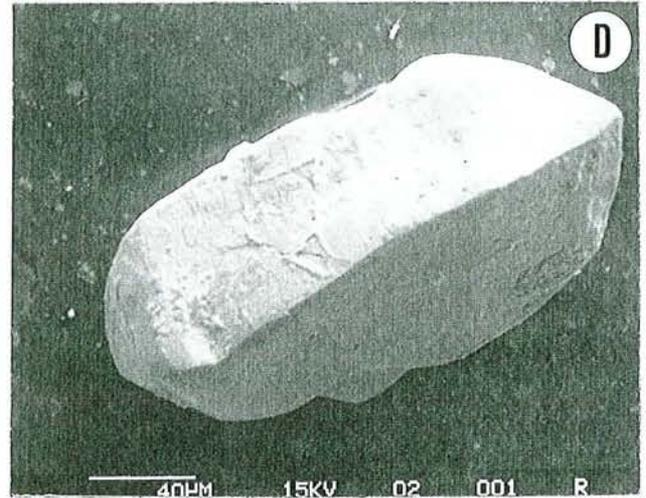
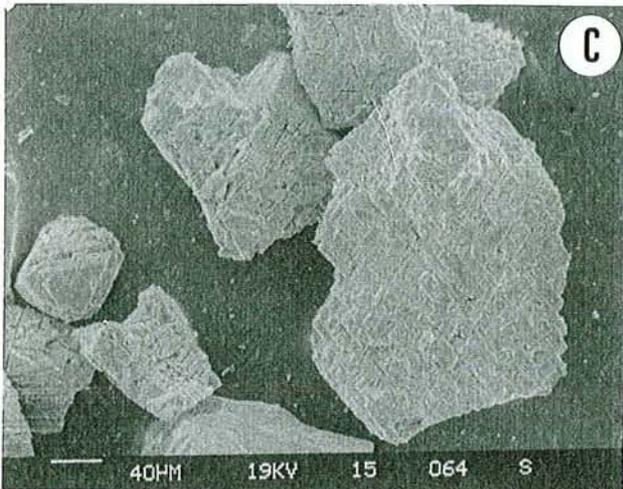
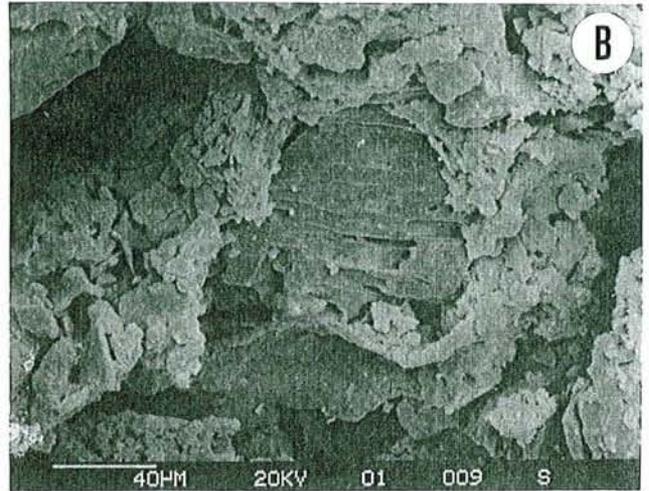
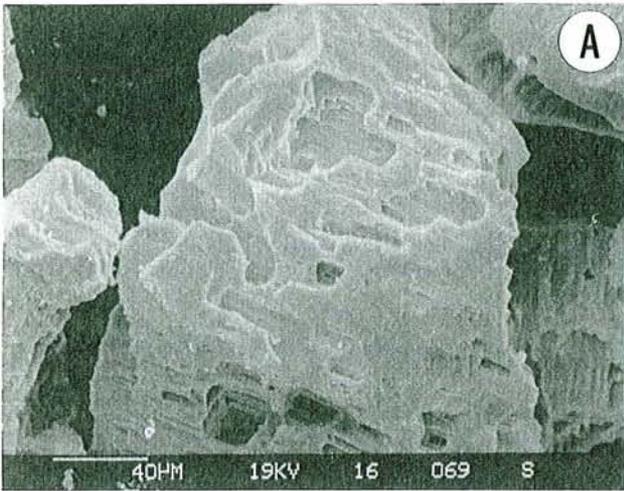


Figure IV-3

A - Cavités de dissolution losangiques dans un cristal d'apatite (MEB-électrons secondaires).

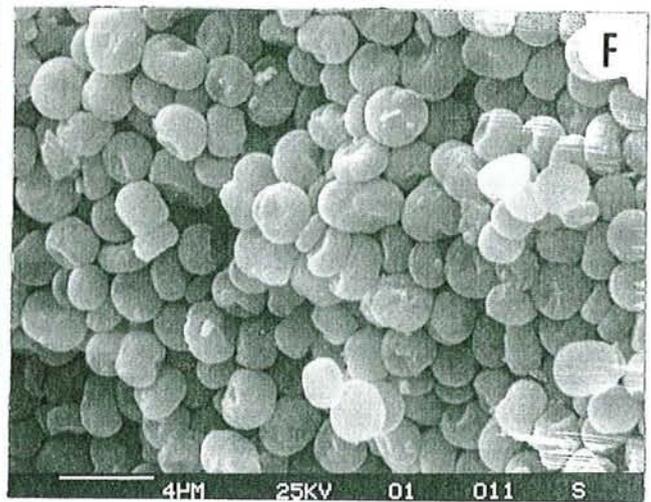
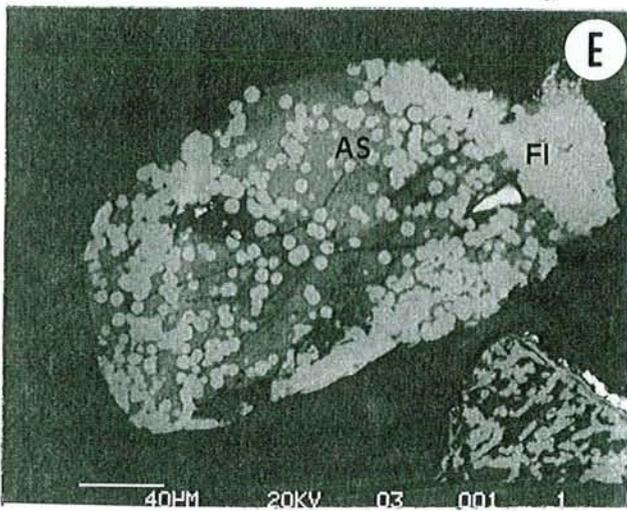
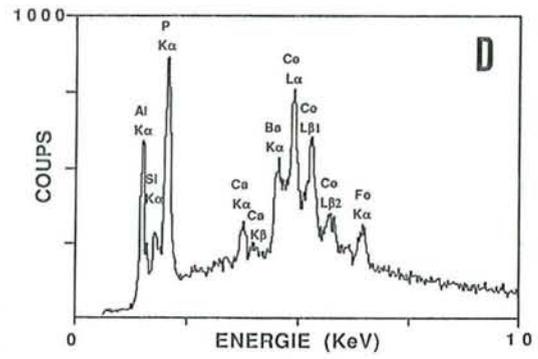
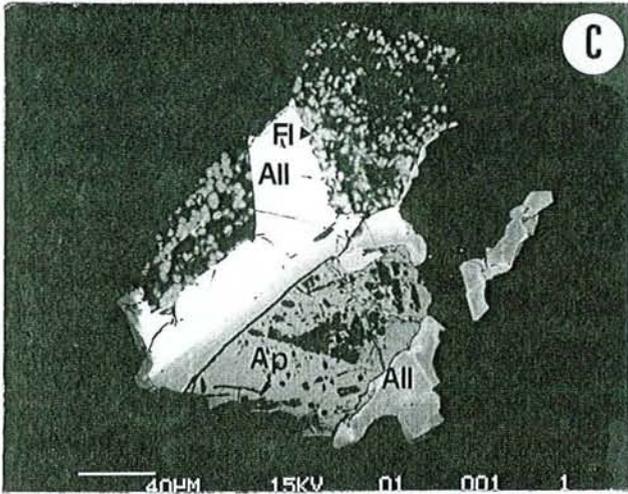
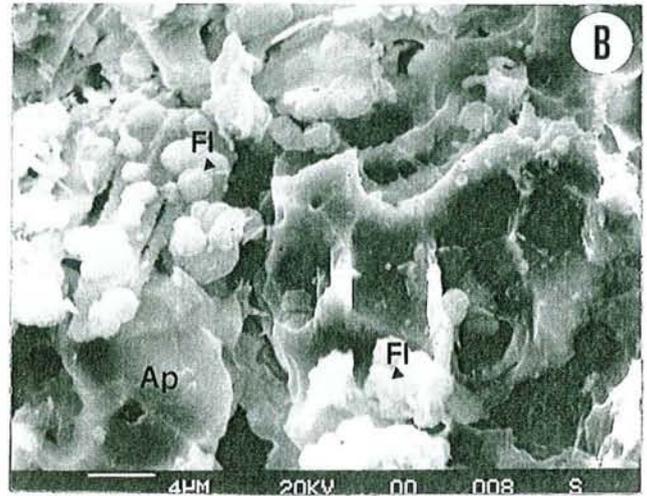
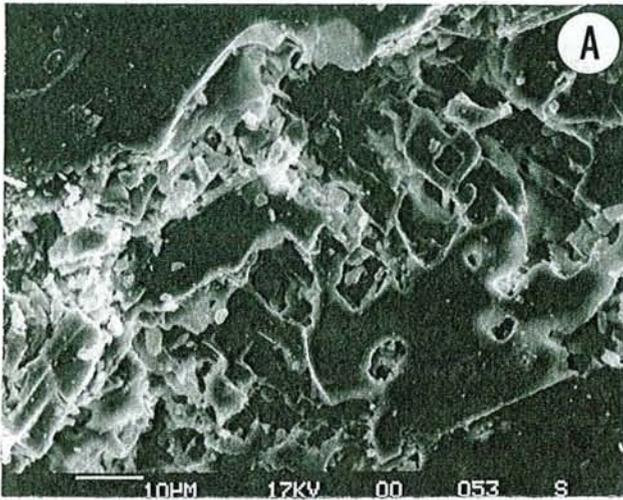
B - Parois résiduelles d'apatite montrant des bourgeonnements de "donuts" de florencite (Fl) (MEB-électrons secondaires).

C - Altération concomittante d'allanite (AlI) et d'apatite (Ap). La surface du grain d'allanite (flèche) se corrode et est partiellement transformée en florencite (Fl) Grains sélectionnés magnétiquement et densimétriquement (MEB-électrons rétrodiffusés).

D - Spectre en énergie dispersive de la florencite.

E - Vue en coupe d'un agrégat de "donuts" bien individualisés de florencite (Fl). Les "donuts" sont mélangés à une phase aluminosilicatée (AS). Agrégat sélectionné magnétiquement et densimétriquement (MEB-électrons rétrodiffusés).

F - Agrégat de "donuts" de florencite. Détail de la surface (MEB-électrons secondaires).



1.3. Actinote

L'amphibole apparaît en grandes baguettes automorphes (100-1000 μm) ou en petits cristaux xénomorphes toujours associés au clinopyroxène (figure IV-2). Elle est de couleur vert bleuté. Certains cristaux sont dépourvus d'inclusion de magnétite tandis que d'autres en sont remplis.

Les cristaux d'actinote s'altèrent de façon plus progressive que ceux de clinopyroxène. Ils sont reconnaissables jusque dans le saprolite rouge et sont remplacés par un plasma halloysitique et goëthitique.

1.4. Biotite

Les plaquettes de biotite, subautomorphe à automorphe, sont brunes et fortement pléochroïques. Elles mesurent environ 50 à 1000 μm , cristallisent aux dépens du clinopyroxène et sont souvent associées à l'amphibole et la magnétite (figure IV-2). Certains cristaux montrent des clivages ondulés.

La biotite subsiste jusque dans le saprolite jaune où elle est pseudomorphosée en grands vermicules de kaolinite.

1.5. Magnétite

La magnétite est abondante (2-3%) et c'est le principal minéral opaque de la syénite. Elle se présente sous forme de gros cristaux xénomorphes (jusque 2000 μm). Elle est toujours associée aux minéraux ferromagnésiens. Des petits cristaux de magnétite sont souvent inclus dans ces derniers.

C'est l'un des minéraux majeurs les plus stables lors de l'altération. On en trouve jusque dans l'horizon nodulaire meuble. En microscopie électronique à balayage, les cristaux de magnétite montrent une altération qui se développe suivant des plans cristallographiques (figure IV-1C). Ces fissures vont, dans les cristaux, en s'élargissant de la base du profil jusqu'au sommet.

2. Altération des minéraux accessoires

2.1. Zircon

Les grains de zircon ($(\text{Zr,Hf,HREE,Y})[\text{SiO}_4]$), de taille très variable (de 20 à 400 μm) se présentent sous forme, soit de petits cristaux (50 μm en moyenne) arrondis, soit de prismes avec des extrémités arrondies. Ils sont transparents, de couleur rose et ne sont pas zonés. Toutefois, certains présentent de nombreuses inclusions de minéraux rouges (oxydes de Ti).

Le zircon est le minéral le moins altéré de la roche. Il est abondant dans l'horizon nodulaire meuble. Toutefois nous avons comparé la forme des grains provenant de la syénite fraîche et de différentes zones du profil. Le problème majeur posé pour l'observation des surfaces des zircons est le suivant : au fur et à mesure de la différenciation du profil, les grains servent de germe à la croissance de concrétions argilo-ferrugineuses et, lorsque l'on veut accéder aux surfaces, il est nécessaire de détruire cette gangue. Pour cela, nous avons choisi de sélectionner des zircons provenant, soit des veines blanches halloysitiques dépourvues de fer (les grains ont alors

des surfaces propres), soit de la matrice de l'horizon nodulaire car elle représente le terme ultime d'altération du profil. Les grains séparés de l'horizon nodulaire ont été déferruginisés, à froid, avec le réactif sélectif de MEHRA et JACKSON (1960). Celui-ci est composé d'un réducteur puissant (dithionite) couplé à un complexant (citrate) en milieu tamponné à pH 7 par le bicarbonate de Na. Le temps de contact nécessaire à l'obtention de surfaces propres est d'environ quinze jours. La **figure IV-1D** représente un grain de zircon caractéristique de la syénite non altérée. La **figure IV-1E** montre un grain provenant d'une veine de la partie médiane du saprolite. Ce grain est dissous partiellement et montre des golfes de corrosion de grande taille. Toutefois, les zircons de l'horizon nodulaire ne présentent pas tous de telles figures de corrosion. Certains sont préservés et présentent des formes semblables à celles de la **figure IV-1D**. Ainsi, lors de l'altération de la syénite, le zircon résiste bien à l'altération mais certains grains sont tout de même dissous partiellement et précocement dès le saprolite. Peut-être le fait d'être protégé précocement par la gangue argilo-ferrugineuse les préserve-t-il des attaques des solutions du sol ?

2.2. Epidote

De couleur vert émeraude, l'épidote ($\text{CaFe}^{2+}\text{Al}_2\text{O.OH}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$), très fréquente, se présente, soit sous forme de petits cristaux arrondis ou prismatiques (de 50 à 200 μm en moyenne) disséminés dans la syénite, soit en remplissage de fractures du clinopyroxène et de l'apatite. Des groupes de quelques individus arrondis sont souvent associés à l'apatite et au sphène. Au MEB, on observe, à l'intérieur des cristaux, des veinules d'allanite très fréquentes.

L'altération provoque la dissolution des cristaux à partir des plans de clivages. Les cristaux sont quasiment tous détruits dès le saprolite jaune.

2.3. Apatite et allanite

Les cristaux d'allanite ($(\text{Ca,LREE})_2(\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})\text{Al}_2\text{O.OH}[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4]$) et d'apatite ($(\text{Ca,LREE})_5[\text{PO}_4]_3(\text{F,Cl,OH})$) sont, dans la plupart des cas, associés. L'apatite subautomorphe translucide est de grande taille (jusqu'à 2 mm). Les grains sont entourés et cloisonnés par des cristaux d'épidote et d'allanite xénomorphes (**figure IV-1F**). Les parois des fissures de l'apatite présentent aussi des revêtements rouges d'oxyde de Ti. L'allanite a été également observée sous forme de cristaux tabulaires subautomorphes de couleur brune, de 100 à 200 μm de longueur, associés aux grains d'apatite. Ces cristaux sont souvent entourés d'une frange apparaissant plus sombre en mode électrons rétrodiffusés qui se révèle être de l'épidote. Quelquefois, ils présentent un zonage disymétrique avec une alternance de bandes plus ou moins riches en TR.

L'apatite est le minéral qui s'altère en premier dans la syénite. Il n'a pas été observé d'échantillon de roche dans laquelle elle ne se trouvait pas déjà partiellement dissoute. Les figures de dissolution sont souvent de forme losangique (**figure IV-3A**). Des petits cristaux globuleux légèrement biconcaves de taille comprise entre 2 et 4 μm bourgeonnent sur les parois (**figure IV-3B**). Ce sont des grains de phosphate alumineux hydraté de TR légères reconnus en diffraction des rayons-X comme étant des cristaux de florencite $[(\text{LREE,Ba,Sr,Ca})(\text{Al,Fe})_3[\text{PO}_4]_2\text{OH}_6]$ (**figure IV-4**). Dans la littérature anglosaxonne, ils sont appelés "donuts" du fait de leur ressemblance avec les petits gâteaux américains du même nom (SAWKA et al., 1986).

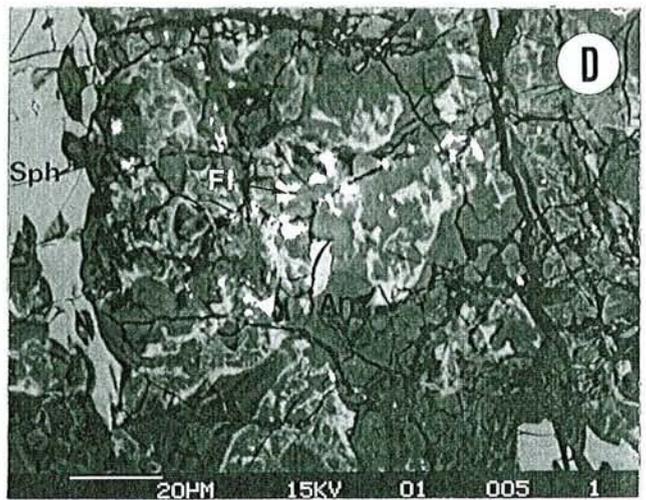
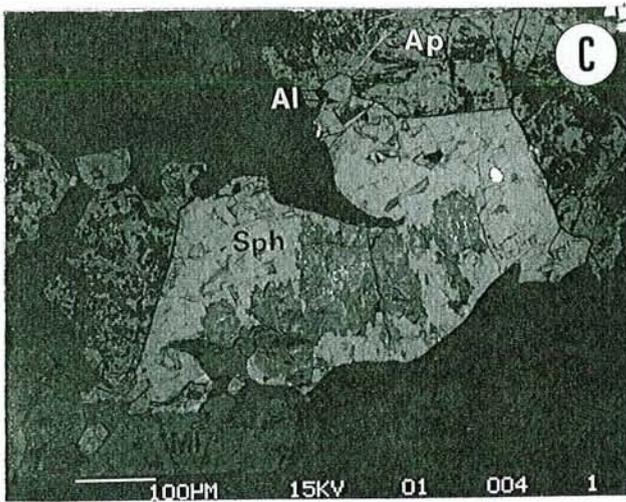
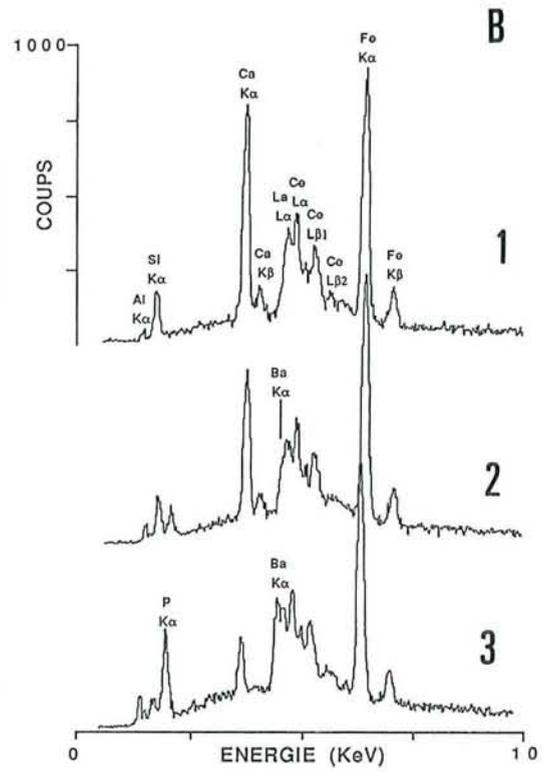
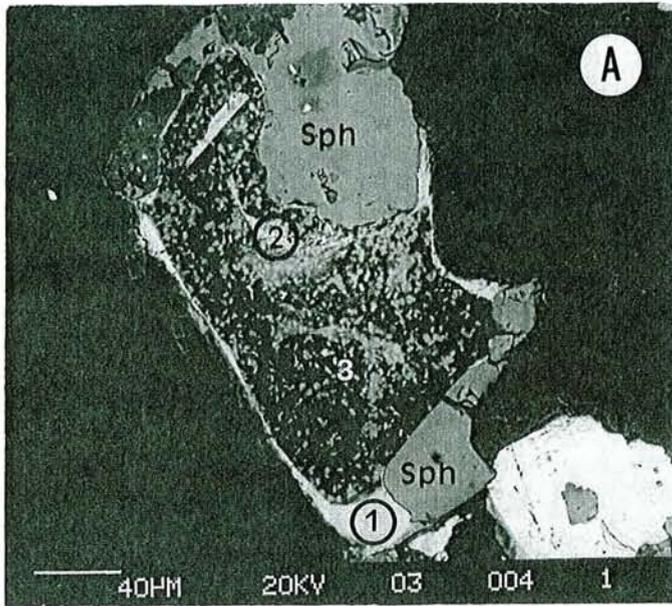
Figure IV-5

A - Association sphène-allanite-apatite en cours d'altération : (1) allanite, (2) allanite altérée, (3) florencite.

B - Spectres en énergie dispersive des zones 1 , 2 et 3. Les phases secondaires intermédiaires formées montrent la perte en Si, Ca, Fe et le gain en P, Al, TR et Ba. On aboutit à la composition chimique de la florencite type (figure IV-3D) avec peu de Fe et beaucoup d'Al.

C - Figures de dissolution d'un cristal subautomorphe de sphène (Sph) entouré d'apatite (Ap), d'allanite (All) et de microcline (Mi) (lame mince, MEB-électrons rétrodiffusés).

D - Vue de détail de la zone altérée du grain de sphène montrant les oxydes de Ti zonés (An : anatase) et les amas de florencite (Fl).



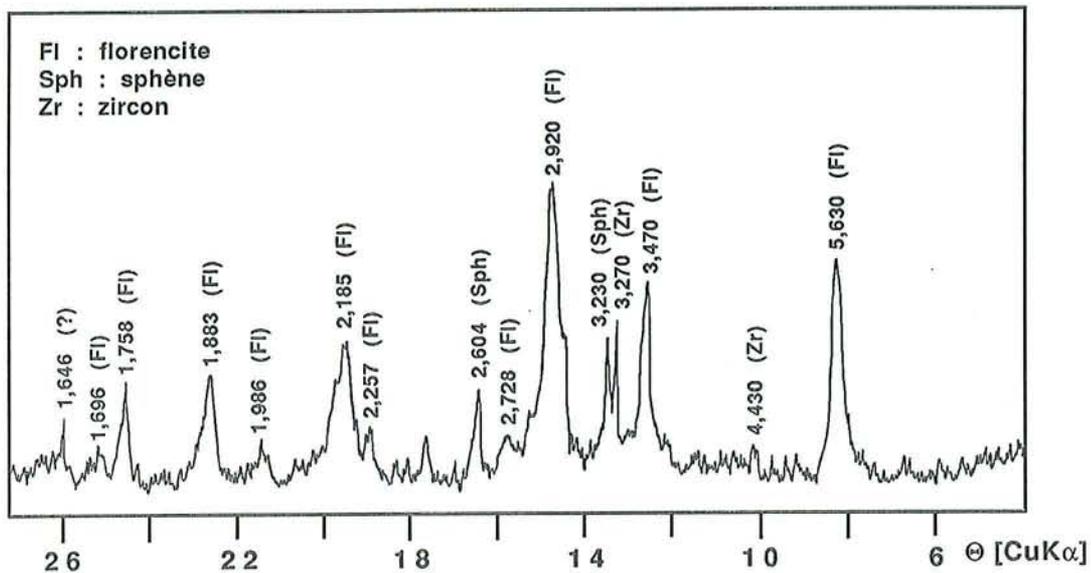


Figure IV-4 : spectre de diffraction des rayons-X de la fraction magnétique concentrant la florencite obtenue dans la syénite pourrie.

Ils peuvent être plus ou moins bien développés et individualisés. Ces "donuts" pseudomorphosent les grains d'apatite et d'allanite (figure IV-3C et D). Lorsque les phases primaires sont complètement dissoutes, les "donuts" composent, mélangés à une phase argileuse aluminosilicatée, des agrégats de 100 à 200 µm très poreux (figure IV-3E et F). Ces derniers se rencontrent majoritairement dans la roche pourrie et le saprolite jaune. D'autres phases secondaires, beaucoup plus riches en TR et beaucoup moins alumineuses que la florencite, sont présentes soit aux alentours immédiats des cristaux d'allanite soit dans des microfractures d'allanite partiellement altérée. Certaines de ces phases, ne contenant plus d'Al, ont une composition chimique qui les rapproche de celle du rhabdophane [(LREE,Ca)[PO₄].H₂O] (BRAUN et al.(1990), annexe 2).

En somme, l'altération quasi concomitante des grains d'apatite et d'allanite aboutit à la libération de la silice, du calcium et à une certaine quantité de phosphore, l'autre partie servant à l'immobilisation des TR *in situ* sous forme de florencite ou de rhabdophane (figure IV-5A et B).

2.4. Sphène

Les grains de sphène ((Ca,REE)Ti[SiO₄](O,OH,F)) sont subautomorphes et arrondis. Leur taille varie de 100 à 500 µm. Nous avons différencié deux familles de cristaux en fonction de leur couleur : l'une jaune orangé (SJO), l'autre jaune translucide (SJT). Outre cette coloration, ces deux variétés de sphène possèdent des susceptibilités magnétiques différentes. Ils sont associés aux ferromagnésiens et aux apatites. Des inclusions d'allanite sont quelquefois présentes dans le sphène.

Les processus d'altération induisent la destruction complète et précoce du sphène dès le saprolite. La silice et le calcium sont exportés tandis que le Ti et les TR contenus dans ce minéral précipitent *in situ*. Les produits secondaires sont des oxydes de Ti (anatase), qui apparaissent zonés en lame mince, et des petits amas de florencite (figure IV-5C et D).

IV. MINÉRAUX SECONDAIRES DE TERRES RARES ET DE THORIUM SANS RELATION AVEC LES PHASES PRIMAIRES

1. Florencite

Dans les autres domaines du sol (partie supérieure du saprolite, plinthite), la florencite $[(LREE,Ba,Sr,Ca)(Al,Fe)_3(PO_4)_2OH_6]$ n'est plus en relation directe avec les phases primaires et apparaît sous forme de "donuts" soit isolés dans le saprolite, soit en chaîne à la limite entre des domaines poreux et des domaines plus compacts (veine blanche halloysitique) (figure IV-6A et B).

2. Cérianite

La cérianite (CeO_2) a été observée et identifiée dans les veines blanches halloysitiques de la partie médiane du saprolite. Après plusieurs essais infructueux tentant de la concentrer par des méthodes physiques (fractionnement par liqueur dense de veines broyées, dispersion et sédimentation après floculation fractionnée), nous avons choisi de mener les observations *in situ* en utilisant le microscope électronique à transmission couplé à un spectromètre dispersif en énergie.

La démarche que nous avons adoptée pour la préparation des échantillons est la suivante :

- plusieurs petits agrégats d'une veine blanche à forte anomalie positive en Ce ont été inclus dans de la résine époxy puis taillés en biseau afin de dresser une face lisse de 0,5 mm de large sur 2 mm de longueur,
- les échantillons, ainsi préparés, ont été observés au MEB en mode électrons rétrodiffusés,
- les zones enrichies en Ce ont été localisées de façon précise (photographie des surfaces),
- des coupes ultraminces ont été réalisées au microtome, montées sur grille de cuivre et observées au MET.

Il apparaît que de très petits cristaux (≈ 10 nm) de cérianite recouvrent des baguettes d'halloysite (1 à 10 μm) dans la porosité intraagrégat des veines (figure IV-6C et D) (cf BRAUN et al., 1990 ; annexe 2).

3. Thorianite

La thorianite est l'oxyde de thorium (ThO_2). Un cristal à contour irréguliers d'environ 10 μm de diamètre a été observé dans la syénite pourrie (figure IV-6E). Les analyses en dispersion d'énergie ont montré que celui-ci ne contenait que du thorium (figure IV-6E). Plusieurs auteurs (MUMPTON et ROY, 1961 ; LEGRET, 1979) ont montré qu'en présence de quartz, la thorianite ne pouvait pas se former. Ce minéral n'est donc pas d'origine primaire. D'ailleurs, seule la thorite ($ThSiO_4$) a été observée dans les zones à anomalie radiométrique de la syénite d'Akongo (EDIMO, 1985). Par contre, lors de l'altération et du départ de la silice, la thorite peut se former. L'observation d'un seul cristal peut s'expliquer aisément par les faibles teneurs en Th de la syénite.

Figure IV-6

A - Cristaux de florencite en chaîne à la limite entre un microdomaine poreux (1) du saprolite et une veine blanche halloysitique (2). La zone apparaissant plus claire est riche en phosphate de TR légères (lame mince, MEB-électrons rétrodiffusés).

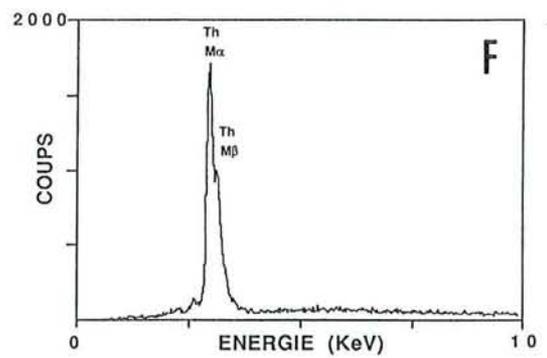
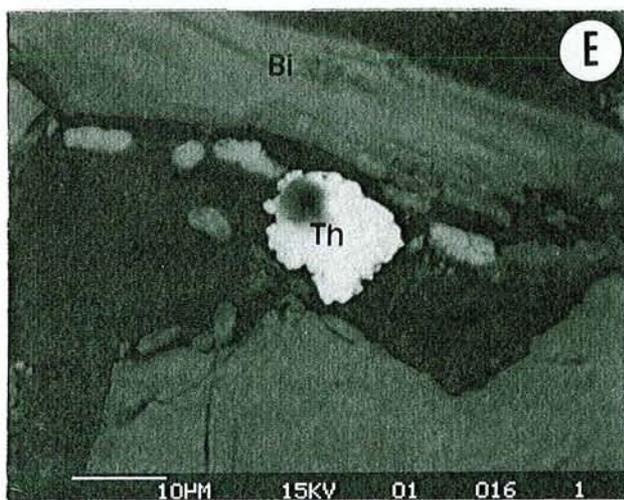
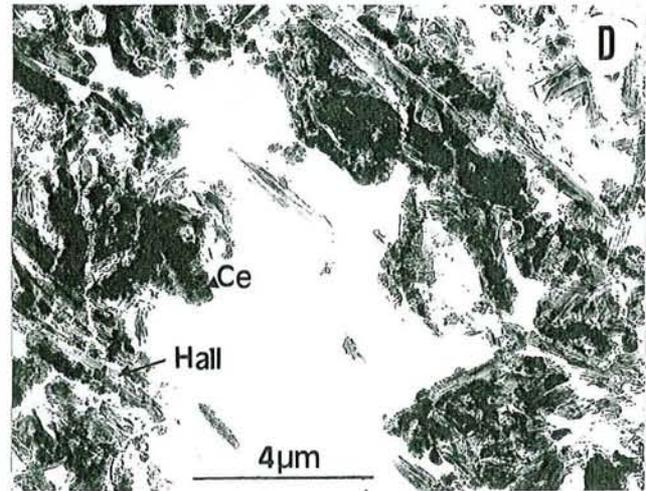
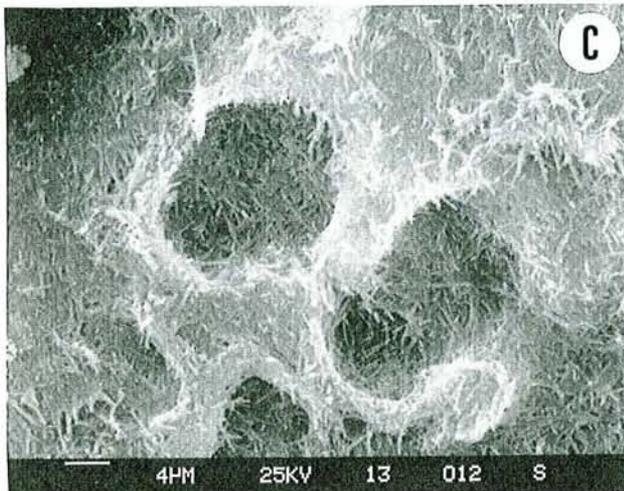
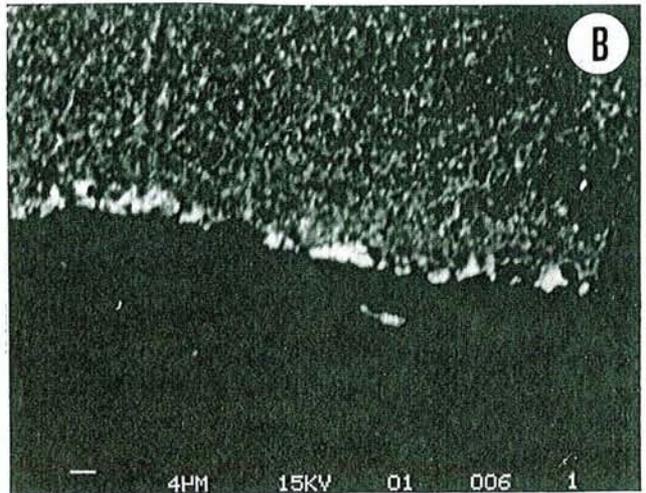
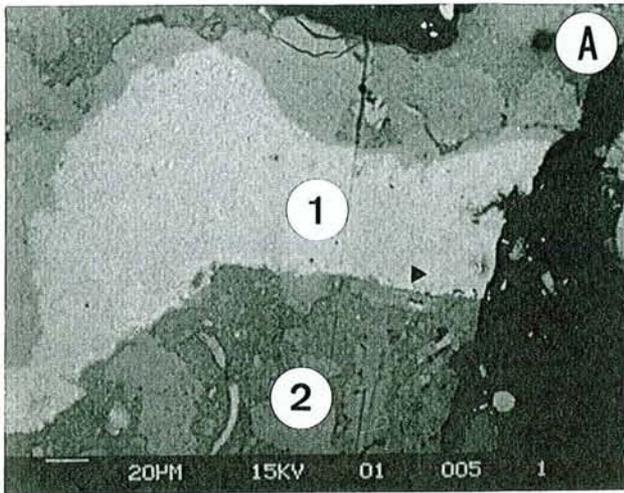
B - Détail de la zone de contact entre le milieu riche en florencite et la veine halloysitique.

C - Aspect de la porosité intraagrégat des veines blanches dans laquelle précipite la cérianite. Notez la croissance géodique des baguettes d'halloysite (MEB-électrons secondaires).

D - Distribution de la cérianite dans les pores halloysitiques. La cérianite est en recouvrement des tubes d'halloysite les plus proches de la lumière du pore (MET)

E - Cristal aux contours irréguliers de thorianite (Th) (MEB-électrons rétrodiffusés).

F - Spectre en énergie dispersive de la thorianite.



VI. CONCLUSION

Les relations entre phases minérales primaires et secondaires sont résumées dans le **tableau IV-2**. Il ressort les faits suivants :

- certains minéraux de la syénite (microcline, magnétite) dont un porteur potentiel de TR lourdes (zircon) résistent bien à l'altération ; ils subissent, néanmoins, une corrosion importante,
- dans le saprolite, les minéraux secondaires les plus abondants sont des argiles 1:1 tel que halloysite et kaolinite et des oxyhydroxydes de fer tel que la goëthite,
- dans les zones proches de la roche mère (roche pourrie, saprolite jaune), les principaux minéraux porteurs de TR (allanite, apatite, sphène) sont détruits et ils se forme, *in situ*, des phosphates secondaires (florencite, rhabdophane). La thorianite a été observée dans la syénite pourrie,
- dans les zones de remplissages sans relation avec la roche mère (veines blanches) et dans le saprolite rouge, la florencite n'apparaît plus sous forme d'agrégats de "donuts" mais en grains isolés ou en chapelets. Ces derniers semblent être dus à des phénomènes de reprécipitation dans des microsites favorables,
- dans les veines blanches de la partie médiane du saprolite, la cérianite est abondante et toujours associée à l'halloysite.

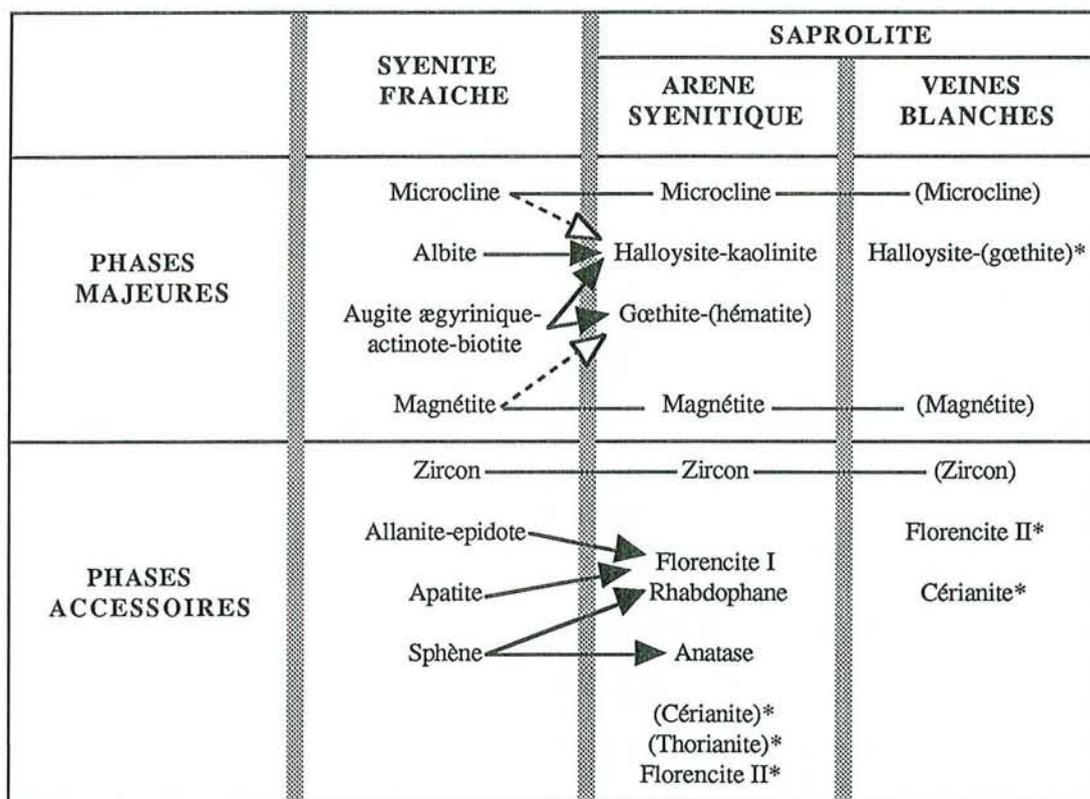


Tableau IV-2 : relations génétiques entre les phases primaires de la syénite et secondaires de l'arène et des veines blanches.

--- minéraux primaires reliques,

Florencite I : agrégats de "donuts",

Florencite II : cristaux isolés ou en chaîne,

* phase sans relation directe avec les minéraux primaires,

—> transformation majeure

- - -> transformation mineure

() indique les phases minoritaires

CHAPITRE V

REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINERAUX DE LA SYENITE

REPARTITION DU STOCK DE TERRES RARES, D'URANIUM ET DE THORIUM DANS LES MINERAUX DE LA SYENITE

I. INTRODUCTION

L'inventaire des phases minérales de la syénite vient d'être dressé. Le but recherché est, maintenant, de répartir le stock de TR-U-Th de la roche mère dans les différents minéraux. Cette opération nécessite (1) de connaître la composition chimique des minéraux, (2) d'estimer la composition modale de la syénite le plus précisément possible, en tenant notamment compte des porteurs potentiels de moindre abondance et (3) de connaître les concentrations en TR-U-Th de chacun des minéraux constitutifs de la roche mère.

II. COMPOSITION CHIMIQUE DES MINERAUX DE LA SYENITE

1. Minéraux majeurs

Le **tableau V-1** résume les compositions chimiques et les formules structurales moyennes des minéraux majeurs constitutifs de la syénite (albite, microcline, clinopyroxène, amphibole, biotite et magnétite). Les analyses des minéraux majeurs hormis la magnétite, pour laquelle une seule analyse a été effectuée, sont reportées dans l'**annexe 5**. Pour les minéraux présentant des OH structuraux (actinote et biotite), le pourcentage d'H₂O a été estimé. De plus, nous avons reporté, dans ce tableau, une analyse en ICP-AES effectuée sur des grains séparés de feldspaths alcalins.

1.1. Albite et microcline

En ce qui concerne l'albite, la composition chimique moyenne a été obtenue à partir de 18 analyses. Celles-ci ont été effectuées dans les fuseaux contenus dans le microcline perthitique. La formule structurale présente un déficit en cations (-0,15 : 4) dû à la non prise en compte du Sr.

Quant au microcline, la composition chimique moyenne a été obtenue à partir de 11 analyses sélectionnées. La formule structurale présente également une lacune en cations (-0,12 : 4) dûe à la non prise en compte du Ba.

Afin d'avoir une idée de la composition du mélange de microcline et d'albite dans la roche, une analyse des éléments majeurs et en traces en ICP-AES a été effectuée sur un lot de grains séparés (≈ 100 mg) provenant de la fraction 100-200 μm de densité inférieure à 2,9. Cette analyse présentait des teneurs élevées en P₂O₅ (0,75%) révélant la présence, dans cette fraction, d'un pourcentage non négligeable d'apatite ($\approx 1,75\%$). La correction de l'analyse a été réalisée. Il apparaît alors que les feldspaths alcalins sont quasiment dépourvus de Ca, celui-ci contribuant principalement à l'apatite. De plus, l'analyse montre des proportions élevées en barium et en strontium (respectivement 0,5% et 0,15% en poids d'éléments). D'après la formule structurale estimée à partir de l'analyse corrigée, ces deux éléments seraient responsables des lacunes en cations observées dans les formules calculées à partir des données obtenues à la microsonde. Il est généralement admis que le Ba substitue le K dans

la structure du microcline et que le Sr remplace le Ca dans le plagioclase (DEER et al., 1985). Cependant, il est possible que le Sr substitue également le Ca dans l'apatite.

	albite	orthose	feldspaths alcalins*		augite ægyrinique	actinote	biotite	magnétite	
% poids d'oxydes									
SiO ₂	68,72	63,73	SiO ₂	63,80	SiO ₂	50,80	54,56	39,87	-
Al ₂ O ₃	19,87	18,67	Al ₂ O ₃	18,78	TiO ₂	0,43	-	0,97	0,01
CaO	0,24	-	FeOt	0,27	Al ₂ O ₃	3,77	1,49	14,90	0,02
Na ₂ O	11,25	0,52	SrO	0,18	FeOt	13,19	11,66	13,31	91,01
K ₂ O	0,15	14,88	BaO	0,56	CaO	17,56	11,39	-	-
			CaO	0,03	MnO	0,34	0,71	0,54	0,10
total	100,23	97,80	MgO	0,03	MgO	8,27	15,57	14,77	0,07
			Na ₂ O	5,27	Na ₂ O	4,02	0,98	-	-
			K ₂ O	8,33	K ₂ O	-	0,14	6,64	-
			total	97,25	"H ₂ O"	-	2,07	3,96	-
					total	98,38	98,57	94,96	91,21
nombre d'ions sur la base de :									
	32 (O)	32 (O)	32 (O)		6 (O)	24 (O,OH)	24 (O,OH)	32 (O)	
Si	11,93	11,95	Si	11,88	Si	1,96	7,91	6,03	-
Al	4,08	4,12	Al	4,12	Al	0,04	0,09	1,97	-
Ca	0,05	-	Ca	0,01	Al	0,13	0,16	0,69	0,01
Na	3,77	0,20	Na	1,90	Ti	0,01	-	0,11	-
K	0,03	3,58	K	1,98	Fe	0,43	1,41	1,68	31,85
			Fe	0,04	Mg	0,48	3,37	3,33	0,04
			Sr	0,02	Mn	0,01	0,09	0,07	0,04
			Ba	0,04	Ca	0,73	1,77	0,01	-
			Mg	0,01	Na	0,30	0,28	-	-
					K	-	0,03	1,28	-
Mol. %			Mi	50,90	"OH"	-	2,00	4,00	-
			Ab	48,84					
			An	0,25					
			Mi	0,86					
			Ab	97,98					
			An	1,16					

Tableau V-1 : composition chimique moyenne et formule structurale des minéraux majeurs de la syénite.

* analyse obtenue en ICP-AES sur grains de feldspaths séparés.

1.2. Biotite

La composition chimique moyenne de la biotite (**tableau V-1**) a été calculée à partir de 9 analyses. La somme des pourcentages en poids d'oxyde n'atteint que 95%, y compris l'eau de constitution et la formule structurale présente un déficit important en K (-0,71 : 2). Ceci montre que la biotite est altérée et que le K a déjà été évacué du réseau cristallin.

1.3. Clinopyroxène

La formule structurale du clinopyroxène (**tableau V-1**) le situe dans la série augite ægyrinique-ægyrine, plus proche, toutefois, du premier pôle. La particularité de cette solution solide est de montrer la

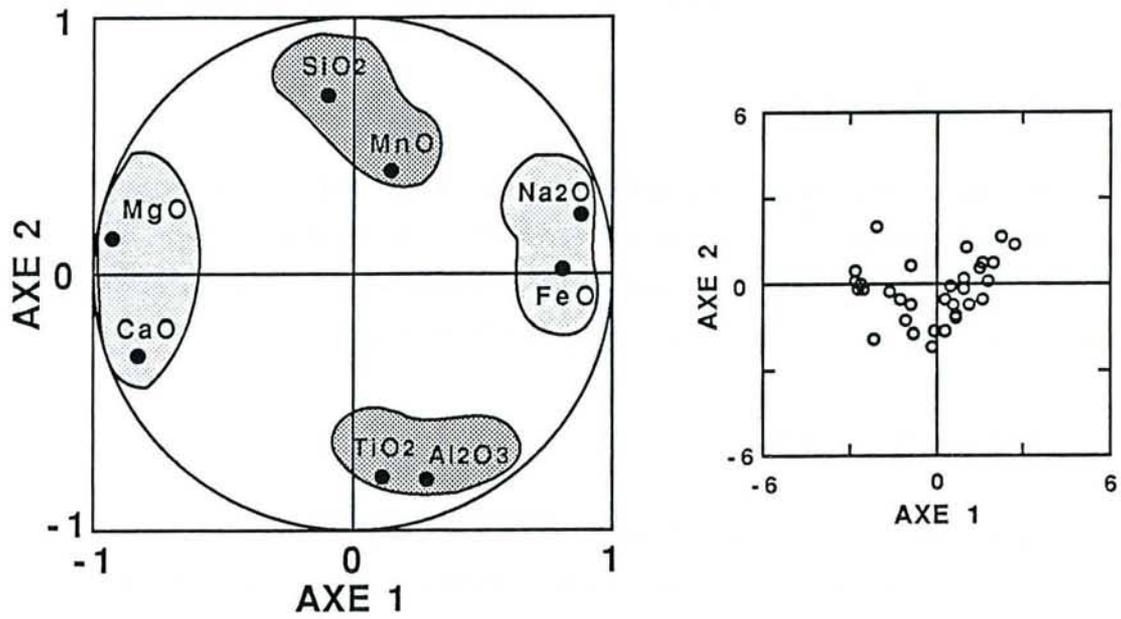


Figure V-1 : ACP réalisée sur 33 analyses d'augite ægyrinique. Projection des variables (a) et des observations (b) dans le plan factoriel 1-2.

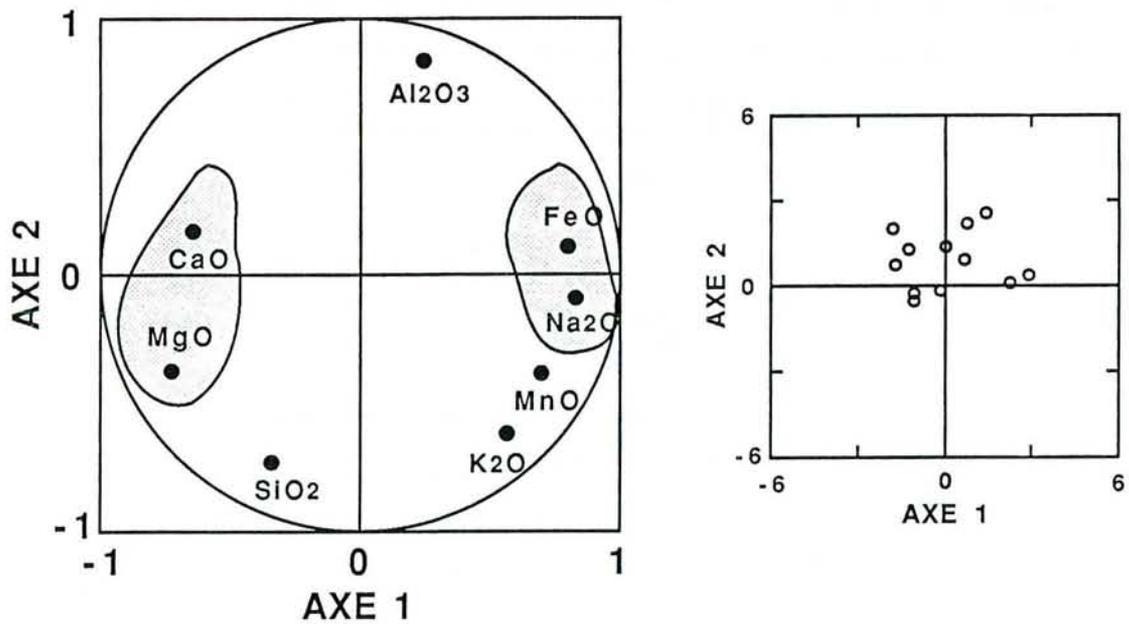


Figure V-2 : ACP réalisée sur 14 analyses d'amphibole . Projection des variables (a) et des observations (b) dans le plan factoriel 1-2.

substitution double suivante : $(\text{Na}^+, \text{Fe}^{3+}) = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$ (DEER et al., 1985). Celle-ci est nettement marquée par la symétrie par rapport à l'origine de (MgO, FeO) et $(\text{CaO}, \text{Na}_2\text{O})$ sur le disque de corrélation (figure V-1). La substitution en site tétraédrique de Si par Al est également visible sur le cercle.

1.4. Amphibole

L'amphibole est une actinote ($\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}) = 0,7$; $\text{Si} = 7,9$) (LEAKE, 1978) présentant une légère substitution en sites octaédriques de Fe par Al (tableau V-1). La projection des variables sur le cercle de corrélation (figure V-2) met en évidence la double substitution rencontrée pour l'augite ægyrinique $[(\text{Na}^+, \text{Fe}^{3+}) = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})]$ mais aussi celle-ci : $(\text{K}^+, \text{Fe}^{3+}) = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+})$.

2. Minéraux accessoires

Les analyses ont été effectuées sur des sections polies de grains d'apatite, de sphène, d'allanite et d'épidote. Nous avons réalisé, d'une part, des points d'analyse sur plusieurs grains et d'autre part, des traversées de zones choisies afin de connaître la distribution des concentrations entre le cœur et la bordure d'une espèce minérale donnée. L'ensemble des microanalyses sont mentionnées dans l'annexe 6.

Parce que le nombre de grains différents analysés est peu important, le traitement des données en ACP ne renseignera pas sur l'homogénéité des populations, hormis pour le sphène, mais uniquement sur les substitutions éventuelles dans les cristaux.

Le tableau V-2 présente les erreurs relatives commises, pour différents niveaux de concentration, sur les TR dosées dans l'apatite, le sphène et l'allanite avec la microsonde CAMECA SX50.

ALLANITE/EPIDOTE				
	1000 ppm	5000 ppm	1%	10%
La	-	-	16	7
Ce	-	-	10	6
Nd	-	-	20	-
Sm	> 100	60	-	-
Gd	> 100	60	-	-

SPHENE			
	1000 ppm	5000 ppm	1%
La	50	-	-
Ce	-	30	15
Nd	60	-	25

APATITE		
	1000 ppm	5000 ppm
La	60	-
Ce	40	30

Tableau V-2 : erreur relative (en %) sur les terres rares dosées à la microsonde.

Les compositions chimiques de l'apatite, des deux variétés de sphène, de l'épidote et de l'allanite sont reportées dans le **tableau V-3**. Pour chacune de ces compositions chimiques, la formule structurale correspondante a été calculée en tenant compte, si nécessaire, de l'eau de constitution.

apatite		sphène SJO		sphène SJT		épidote	allanite Z1	allanite Z2	allanite (analyse moyenne)
% poids d'oxyde									
P2O5	42,55	SiO2	29,18	30,44	SiO2	37,38	33,43	30,65	31,48
CaO	57,14	Al2O3	1,39	1,12	Al2O3	20,73	16,65	12,66	13,89
Na2O	0,31	FeOt	1,67	1,22	FeOt	13,88	14,55	15,46	15,14
Ce2O3	0,33	CaO	26,06	28,17	CaO	20,75	16,11	11,59	12,90
La2O3	0,11	TiO2	35,29	37,23	MgO	< sd	0,34	0,96	0,80
F	2,13	La2O3	0,25	-	MnO	0,28	0,20	0,41	0,34
Cl	0,05	Ce2O3	1,90	0,45	TiO2	< sd	0,24	0,66	0,55
	102,62	Nd2O3	1,02	-	La2O3	nd	2,75	6,10	5,19
		"H2O"	[1,11]	[1,16]	Ce2O3	nd	7,18	12,19	10,83
-O=F	0,90				Nd2O3	nd	2,73	2,40	2,53
-O=Cl	0,02	total	97,87	99,79	"H2O"	[1,75]	[1,60]	[1,48]	[1,51]
	0,92								
total	101,70				total	94,77	95,78	94,56	95,16
nombre d'ions sur la base de :									
	26(O)		20(O,OH)	20(O,OH)		13(O,OH)	13(O,OH)	13(O,OH)	13(O,OH)
P	6,00	Si	3,93	3,95	Si	3,20	3,13	3,11	3,11
		Al	0,08	0,05	Al	-	-	-	-
Ca	10,33								
Na	0,05	Al	0,14	0,12	Al	2,10	1,84	1,51	1,62
Ce	0,02	Fe	0,19	0,13	Fe	0,66	1,14	1,31	1,25
La	0,01	Ti	3,57	3,63	Mg	-	0,05	0,15	0,12
					Mn	0,02	0,02	0,04	0,03
F	1,14	Ca	3,76	3,92	Ti	-	0,02	0,05	0,04
Cl	0,01	La	0,01	-					
		Ce	0,09	0,02	Ca	1,91	1,61	1,26	1,37
		Nd	0,05	-	La	nd	0,09	0,23	0,19
		"OH"	1,00	1,00	Ce	nd	0,25	0,45	0,39
					Nd	nd	0,09	0,09	0,09
					"OH"	1,00	1,00	1,00	1,00

Tableau V-3 : composition chimique et formule structurale de l'apatite, du sphène (SJO et SJT), de l'épidote et de l'allanite (Z1, Z2 et moyenne).

2.1. Apatite

2.1.1. Généralités

La formule générale de l'apatite peut être exprimée par $\text{Ca}(\text{A}_1)_2\text{Ca}(\text{A}_2)_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$. Les principales substitutions sont :

Ca : Na, Sr, TR, Th

P : Si, S, B, C

OH : O

Les sites où se loge Ca^{2+} ne sont pas tous équivalents. Les deux sites A1 ont un nombre de coordination (NC) de 9 et les trois sites A2 un NC de 7 ou de 8. Les TR peuvent occuper les deux types de sites. Les TR légères occupent préférentiellement les sites A1, les TR lourdes les sites A2. En d'autres termes, l'apatite peut présenter soit un fractionnement avec enrichissement en TR légères soit en TR intermédiaires. Les TR, par exemple le Ce^{3+} , remplace le Ca^{2+} par la double substitution : $(\text{Na}^+, \text{Ce}^{3+}) = 2\text{Ca}^{2+}$ (DEER, 1985 ; RØNSBO, 1989).

2.1.2. résultats

D'après sa composition chimique moyenne (**tableau V-3**), l'apatite de la syénite d'Akongo est une fluor-apatite. Sa formule structurale présente un déficit anionique (-0,85 : 2). Le type d'anions manquant peut être, soit OH^- , soit O^{2-} . Bien que corrigée par rapport à $-\text{O}=\text{Cl}$ et $-\text{O}=\text{F}$, l'analyse moyenne boucle au dessus de 100 %. D'après d'autres analyses d'apatite (DEER et al., 1985 ; NRIAGU, 1984 ; RØNSBO, 1989), il semblerait que la teneur en Ca soit, ici, surestimée (57 % contre 55,6 % proposé comme valeur maximum pour une fluor-apatite par NRIAGU (1984)). Cette fluor-apatite montre une légère substitution du Ca par (Ce, Na, La) mais il est difficile d'établir la relation qui lie Ca et (La+Na+Ce) du fait du trop important écart de concentration entre ces éléments et des erreurs sur les mesures. Les analyses de la traversée effectuée sur un grain poli montre que la répartition des teneurs en Ce et Na, compte tenu des incertitudes, est hétérogène à l'échelle du grain, sans montrer, toutefois, de zonage particulier. Les teneurs en Ce varient entre 1000 et 5000 ppm, celles en Na entre 1500 et 2500 ppm.

2.2. Sphène

2.2.1. Généralités

La formule générale du sphène est $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}, \text{F})$. Les principales substitutions sont :

Ca : Na, TR, Mn, Sr, (Ba)

Ti : Al, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Nb, Ta, V, (Cr)

F : Cl

Le sphène contient habituellement de faibles teneurs en TR, de 0 à 5 % selon les analyses présentées par FLEISCHER et ALTSCHULER (1969) et DEER (1982). Cette substitution modérée peut être due à ce que les sites où se loge le Ca ont seulement un NC de 7. De ce fait, ce sont plutôt les TR intermédiaires qui remplacent le Ca. Pour le Ce, les doubles substitutions suivantes sont bien connues : $(2\text{Ce}^{3+}, \text{Fe}^{2+}) = (2\text{Ca}^{2+}, \text{Ti}^{4+})$ et $(2\text{Ce}^{3+}, \text{Mg}^{2+}) = (2\text{Ca}, \text{Ti}^{4+})$ (BURT, 1989).

2.2.2. Résultats

A partir des analyses de sphène dont nous disposons, nous avons choisi de traiter ensemble, en ACP, celles correspondant aux deux variétés SJO (sphène jaune orangé) et SJT (sphène jaune translucide), définies chapitre IV. En effet, les analyses réalisées sur une même variété se révélant relativement homogènes, l'ACP

n'arrive pas à distinguer les relations liant les variables du fait de la proximité des observations. Toutefois, nous ne tiendrons pas compte, dans le calcul du mode de la roche, de la composition moyenne calculée à partir de l'ensemble des analyses, mais des compositions chimiques de chacune des variétés de sphène reportées dans le **tableau V-3**.

La matrice montre que Si, Ti, Ca sont bien corrélés ainsi que Al, Fe, Ce et Nd (**figure V-3**). La projection des variables sur le disque de corrélation montre une opposition nette, sur l'axe 1 (56 % de variance expliquée), entre les groupes d'éléments (Fe, Al, Nd, Ce) et (Ti, Ca, Si). La se rapproche du premier groupe d'éléments en étant toutefois moins bien expliqué. La projection des points d'analyse montre l'individualisation des deux familles de sphène avec un allongement suivant l'axe 2 pour chacune d'entre elle.

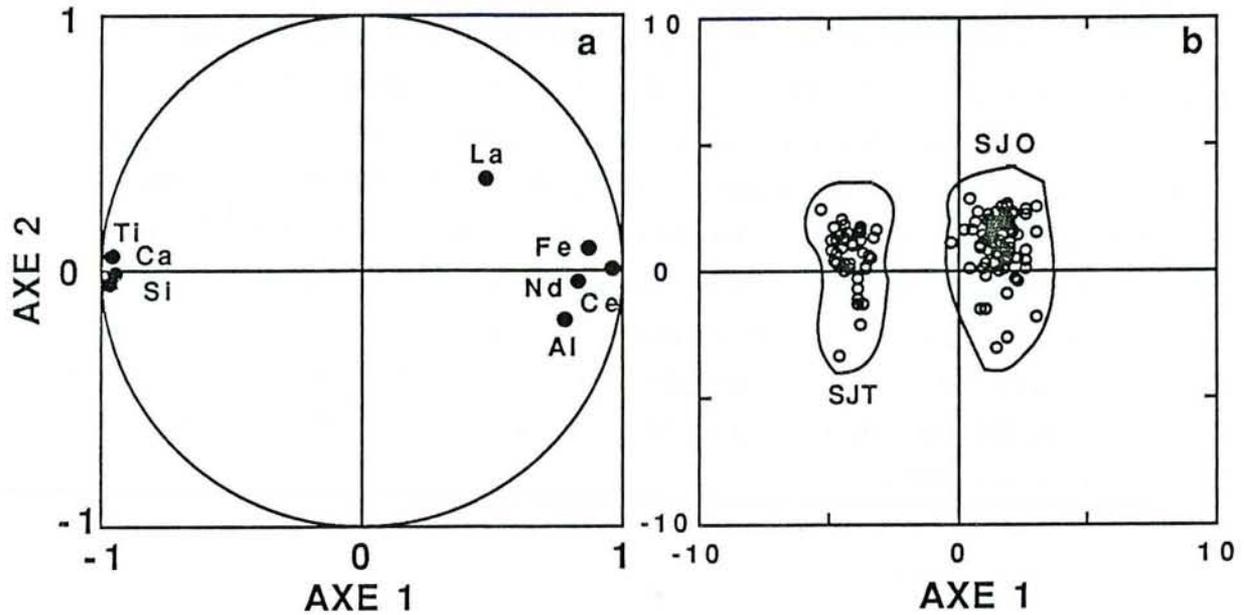


Figure V-3 : ACP réalisée sur l'ensemble des analyses de sphène (SJO et SJT).
Projection des variables (a) et des observations (b).

La différence entre ces deux variétés de sphène tient au fait qu'il y a, dans les grains jaune orangé, des teneurs plus faibles en éléments constitutifs majeurs (Ca, Ti, Si) et des teneurs plus importantes des éléments de substitution (Al, Fe, Ce, La, Nd) (**tableau V-3**) que dans les grains jaune translucide. Les traversées effectuées dans les deux variétés de sphène (**annexe 6**) montrent (1) les variations importantes, à l'échelle du grain, des teneurs en TR et en Fe (2) des variations plus faibles des teneurs en Al marquant, toutefois, un léger enrichissement en Al du cœur du grain SJO et une coupure en deux parties dans le grain SJT ($\approx 0,65\%$ Al pour la première et $\approx 0,55\%$ pour la deuxième).

2.3. Epidote

L'épidote de la syénite est une épidote *sensu stricto* (**tableau V-3**). Comparée aux analyses d'allanite (cf § 2.4), l'épidote est plus riche en Si, Al et Ca et plus pauvre en Fe. Même si l'on tient compte de l'eau de constitution, les analyses d'épidote bouclent en dessous de 100% ($\approx 95\%$). Les lacunes se localisent dans les sites hébergeant le Ca. Le déficit peut provenir du fait que les teneurs en TR n'ont pas été mesurées.

2.4. Allanite

2.4.1. Généralités

L'allanite, monoclinique, appartient au groupe de l'épidote et présente la formule générale suivante : $(Ca,REE,Th)_2(Fe^{2+},Fe^{3+},Al)_3Si_3O_{12}OH$. DOLLASE (1971) donne la répartition caractéristique dans les sites comme étant : $(A_1 \ x, A_2 \ (2-x))(M_1 \ x, M_2 \ y, M_3 \ (3-x-y))Si_3O_{12}OH$. Que ce soit dans l'épidote $(Ca_2Fe^{3+}Al_2Si_3O_{12}OH)$ ou l'allanite, le site A_1 (NC = 9) est toujours rempli par le Ca. Toutefois, dans l'allanite, le Ca des sites A_2 , plus larges (NC = 11), est substitué par des teneurs importantes de TR^{3+} , Th^{4+} , Sr^{2+} et quelquefois Mn^{2+} . L'équilibre des charges est maintenu par la substitution couplée $Ca_{A_2}^{2+}Fe_{M_3}^{3+} = TR_{A_2}^{3+}Fe_{M_3}^{2+}$ en relation avec l'épidote *ss* $(Ca_2Fe_3Si_3O_{12}OH)$ et par $Ca_{A_2}^{2+}Al_{M_3}^{3+} = TR_{A_2}^{3+}Fe_{M_3}^{2+}$ avec la clinozoïsite $(Ca_2Al_3Si_3O_{12}OH)$ (BURT, 1989). L'allanite est considérée comme étant fortement sélective vis à vis des TR légères. Les sites octaédriques M classés par taille décroissante sont les suivants : $M_3 > M_1 > M_2$. Les sites M_1 et M_3 sont occupés par Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} et Mg^{2+} . Les sites M_2 sont remplis uniquement par Al^{3+} (DOLLASE, 1971 ; EXLEY, 1980 ; CHESNER et ETTLINGER, 1989). Il est à noter que les compositions des allanites des roches ignées et métamorphiques varient de façon très importante au sein d'une même roche. Ceci est à mettre en relation avec l'hydratation et les phénomènes de métamictisation pouvant affecter ce minéral au cours de l'histoire de la roche (EXLEY, 1980 ; GROMET et SILVER, 1983 ; CAMPBELL et ETHIER, 1984). Il est d'autre part souligner que la répartition des TR dans ce minéral est encore mal connue (MARIANO, 1989b).

2.4.2. Résultats

Les cristaux d'allanite sélectionnés sont tous zonés. Généralement, ils présentent une frange périphérique moins riche en TR (passage allanite-épidote) mais ce peut être aussi un zonage asymétrique avec une alternance de bandes riches et pauvres en TR. A l'aide de la microsonde, nous avons analysé, tout d'abord, plusieurs grains en réalisant des points dans les différentes zones en recherchant toutefois les zones les plus riches en TR. De plus, deux grains ont été analysés en traversée (une analyse tous les 2 μm). Les figures V-4A [traversée 1 (T1)] et 4B [traversée 2 (T2)] représentent les microphotographies en électrons rétrodiffusés des deux cristaux dans lesquels nous avons matérialisé le sens et la longueur de la traversée. En dessous de chaque photographie, sont représentées les distributions des éléments constitutifs majeurs (Ca, Si, Al, Fe) et des trois TR dosées (La, Ce, Nd).

Sur la première traversée (T1) (figure V-4A), il est clair que deux zones s'individualisent. La première, que nous appellerons Z1, présente des teneurs en Ce, La et Nd croissantes du bord du cristal jusqu'à ce qu'il se produise un décrochement net marquant la deuxième zone (Z2). Dans celle-ci, les teneurs en Nd diminuent pendant qu'augmentent les teneurs en La, les teneurs en Ce continuent de croître mais ne marquent pas de décrochement aussi brutal que celles du La.

Sur la seconde traversée (T2) (figure V-4B), les deux zones Z1 et Z2 sont présentes mais le décrochement est moins net et se caractérise par la prise d'une pente négative, aux alentours de 15 μm , de la courbe de distribution du Nd.

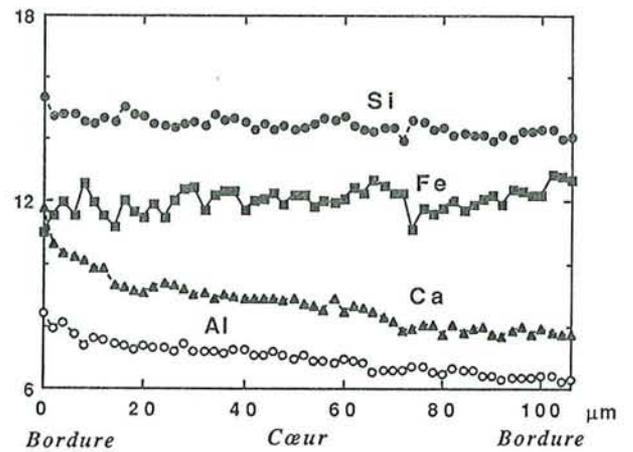
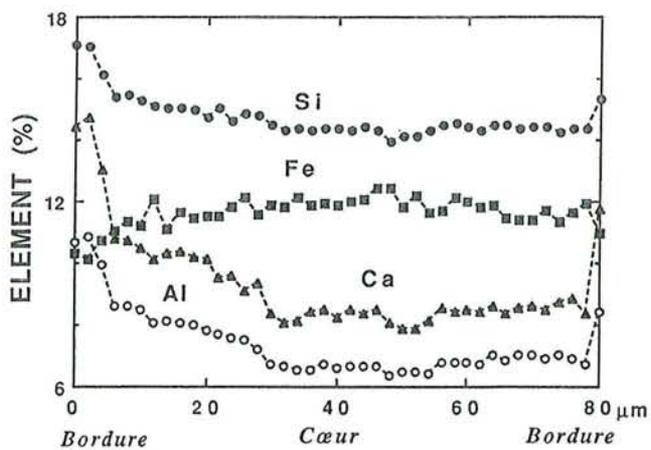
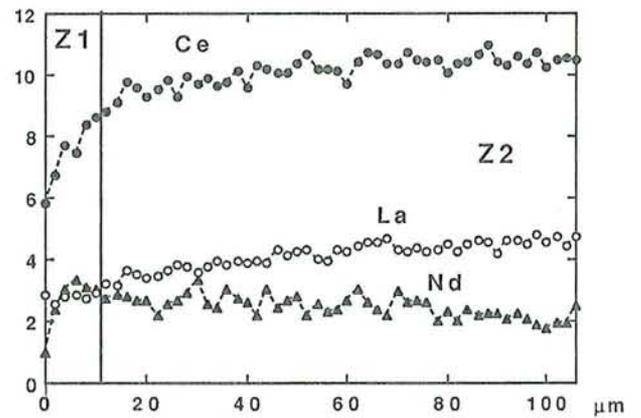
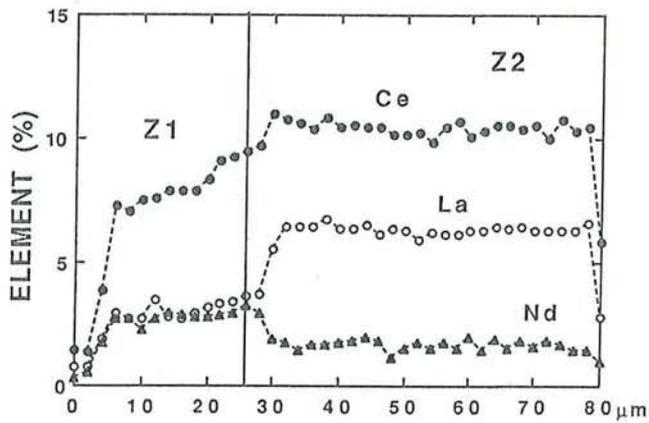
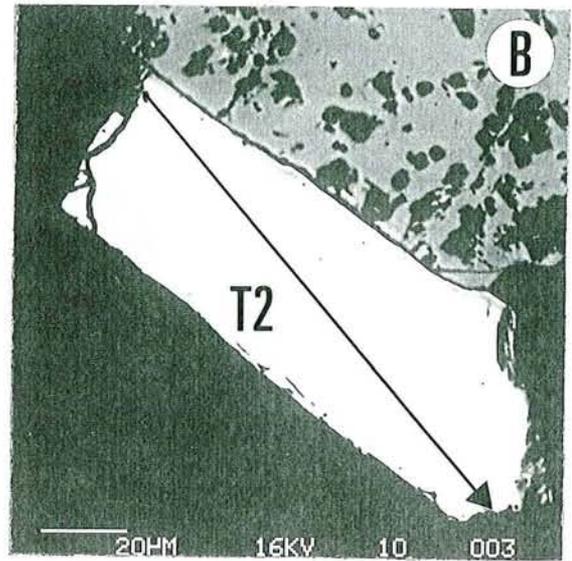
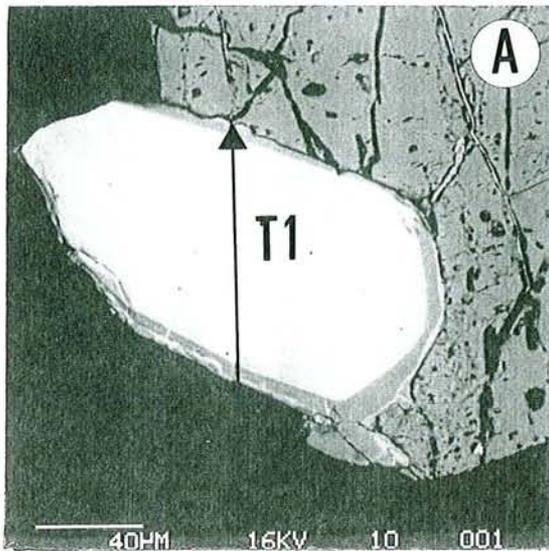


Figure V-4 : microphotographies (MEB-électrons rétrodiffusés) de grains d'allanite (A et B). en dessous de chaque photographie, les répartitions en Ce, La, Nd, Si, Fe, Ca et Al sont représentées le long des traversées T1 et T2.

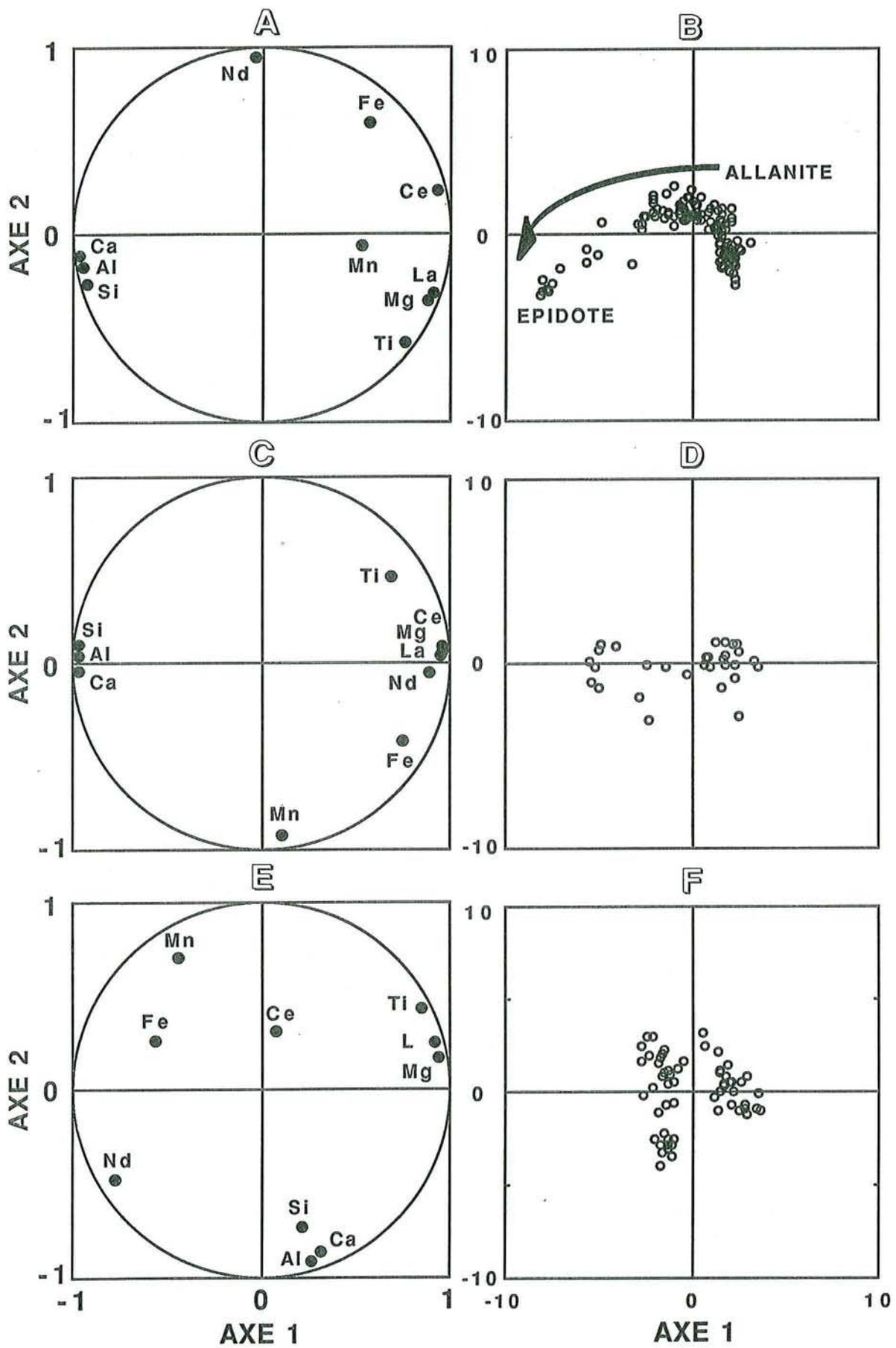


Figure V-5 : ACP réalisée sur l'ensemble des analyses d'allanite (A et B), sur les zones Z1 (C et D) et sur les zones Z2 (E et F).

Pour les éléments majeurs, les teneurs en Ca, Al et Si diminuent des zones les moins riches en TR vers les zones les plus riches tandis que les teneurs en Fe augmentent avec des variations importantes.

Si toutes les analyses sont traitées ensemble en ACP (T1 + T2 + 24 analyses sur différents cristaux), la matrice indique une bonne corrélation entre Si, Al, et Ca, d'une part, et entre Ce, La, Ti et Mg, d'autre part (**annexe 6**). La décomposition en vecteurs propres montre que 64 % de l'information du système est portée par les axes factoriels 1 et 2. Dans le plan factoriel 1-2 (**figure V-5A**), une anticorrélation marquée existe entre (Ca, Al, Si) et Ce. Le groupe constitué par (La, Mg, Ti) varie indépendamment du Fe. Le Nd, porté par l'axe 2, varie indépendamment des autres éléments. Le Fe a une position intermédiaire entre le groupe (Ce, La, Mg) et le Nd. La projection des observations (**figure V-5B**) montre que l'ensemble des données ne constitue pas un groupe homogène mais qu'il existe un allongement suivant l'axe 1, marquant une filiation entre des termes se rapprochant, soit du pôle épidote, soit du pôle allanite. Le principal résultat de cette ACP est qu'il apparaît nettement que le Nd a un comportement différent vis à vis du La et du Ce. Pour affiner cette analyse globale, il est possible d'envisager, suite aux résultats obtenus sur les traversées T1 et T2, de diviser les données en deux lots, l'un correspondant aux données acquises pour l'ensemble des zones Z1, l'autre pour l'ensemble des zones Z2 et puis de réaliser une ACP sur chacun d'entre-eux. Les résultats obtenus sont reportés dans les **figures V-5C** et **D**, pour Z1, et **V-5E** et **F**, pour Z2.

La matrice des zones Z1 (**annexe 6**) montre une bonne corrélation entre Si, Al, et Ca et entre La, Ce, Nd, Mg et Fe. La projection des variables dans le plan factoriel 1-2 indique une anticorrélation très nette, portée par l'axe 1, entre les deux groupes d'éléments suivants : (Si, Al, Ca) et (La, Ce, Nd, Fe, Mg). Le Ti occupe une position intermédiaire entre les axes 1 et 2. Comme pour l'ACP globale, les deux éléments dont il se rapproche le plus sont La et Mg. Il est clair que dans les zones Z1, le Nd a le même comportement que les autres TR : Ce et La.

La matrice des zones Z2 indique des corrélations entre Al et Ca et entre La, Mg, Ti. Le disque de corrélation 1-2 met en évidence la relation inverse entre le Nd et (Mg, Ti, La). Dans ce disque, le Ce et le Fe sont mal expliqués. Ces résultats suggèrent que de nouvelles substitutions ont lieu dans les zones Z2.

Les relations, découvertes à l'aide de l'ACP, entre les points d'analyse des zones Z1 et Z2 sont matérialisées sur les **figures V-6A, B, C et D** par les droites de régression reliant les éléments suivants :

- (**La + Ce**) *versus* **Ca** (**6A**) : le graphique montre la bonne corrélation ($r = 0,98$) des deux paramètres pour les zones Z1. Pour les zones Z2, le coefficient de régression est moins bon ($r = 0,58$) du fait d'un léger palier marqué par l'augmentation de La + Ce jusqu'à environ 18 % sans diminution du Ca dont la teneur minimum est d'environ 7,5 %.

- (**La + Ce**) *versus* **Nd** (**6B**) : dans les zones Z1, Nd a le même comportement que Ce et La ($r = 0,95$). Dans les zones Z2, la pente de la droite de régression est inversée et montre que plus la somme La + Ce croît, plus les teneurs en Nd baissent ($r = 0,76$).

- (**La + Ce**) *versus* (**Mg + Ti**) (**6C**) : on constate un changement de la pente des droites de régression pour les deux zones : elle est plus importante pour les points des zones Z2.

- **Nd** *versus* (**Mg + Ti**) (**6D**) : on observe également un changement de pente indiquant que dans les zones Z1, Mg + Ti et Nd varient dans le même sens tandis que dans les zones Z2, Nd diminue lorsqu'augmente Mg + Ti.

Toutes ces données montrent que l'on peut avoir, dans un même cristal d'allanite des répartitions et des

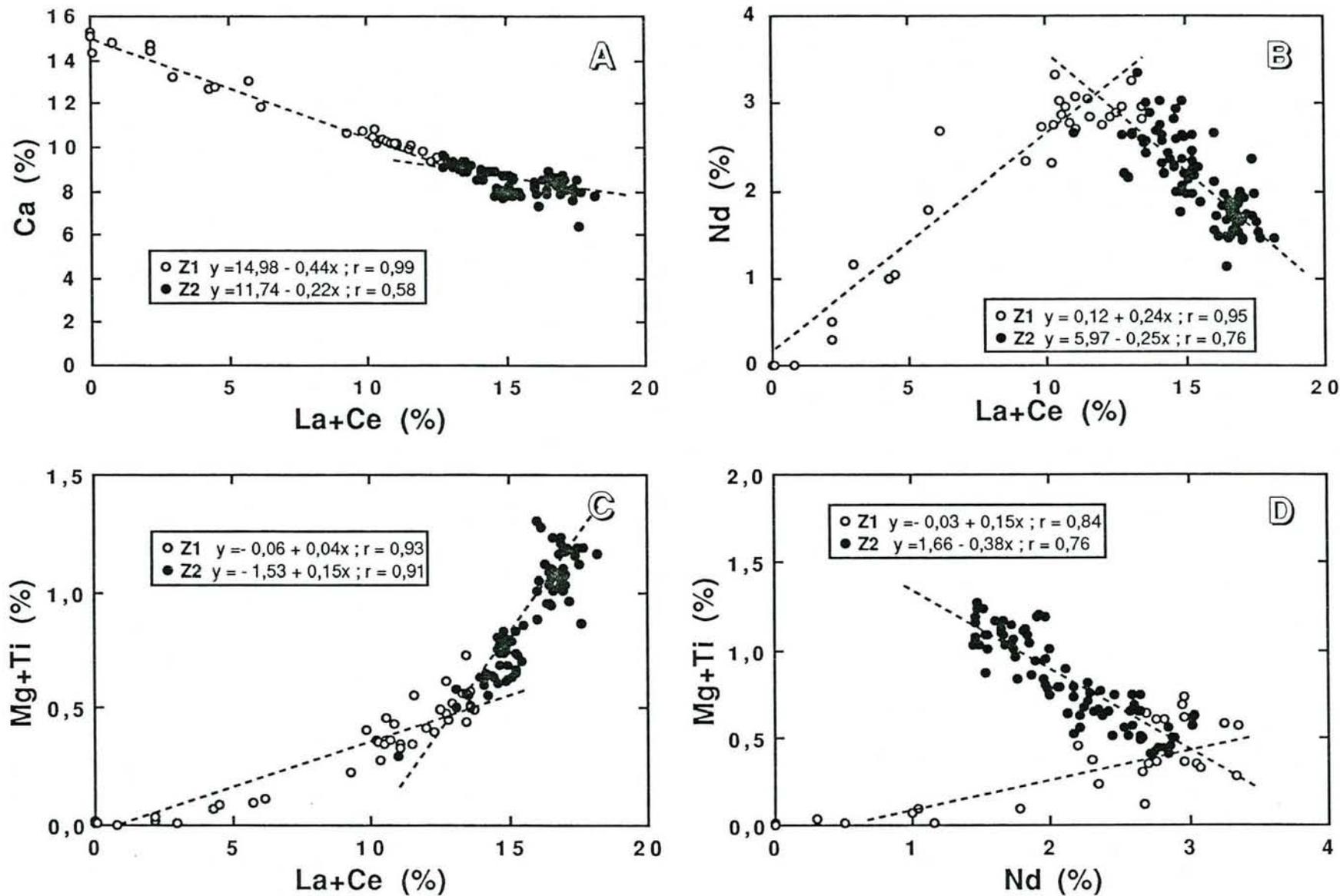


Figure V-6 : relation linéaire entre La+Ce et Ca (A), La+Ce et Nd (B), La+Ce et Mg+Ti (C) et Nd et Mg+Ti (D) dans les zones Z1 et Z2 de l'allanite.

substitutions différentes des TR légères. Dans les zones Z1, Nd se substitue de la même façon que Ce et La ($\text{Ca}^{2+}\text{Fe}^{3+} = \text{TR}^{3+}\text{Fe}^{2+}$; $\text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+} = \text{TR}^{3+}\text{Fe}^{2+}$). Dans les zones Z2, les substitutions possibles pour le Nd pourraient être les suivantes : $(\text{Mg}^{2+}, \text{Ti}^{4+}) = 2\text{Nd}^{3+}$, $\text{La}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ et $\text{Ce}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$.

III. ESTIMATION DES FRACTIONS PONDERALES DES MINERAUX DE LA SYENITE

Afin de déterminer les fractions pondérales des minéraux de la syénite qui nous serviront, par la suite, à répartir le stock de terres rares et de thorium, les deux démarches proposées au chapitre II (§ V-1) ont été suivies. Les fractions pondérales des minéraux ont été (1) mesurées au compteur de points et (2) estimées par la résolution de l'équation matricielle exprimant l'analyse totale de la syénite en fonction de la composition chimique et de la fraction pondérale de chacune de ses phases ($Y = A.X$). L'analyse totale mesurée de la syénite a été ensuite comparée avec celle estimée par le produit de la matrice des fractions pondérales mesurées et celle des compositions chimiques des minéraux.

1. Présentation des matrices utilisées dans les calculs

La matrice des compositions chimiques des minéraux de la syénite (A_{mes}) (**tableau V-4**) a été construite à partir des moyennes des analyses chimiques obtenues à la microsonde électronique pour l'augite ægyrinique, l'actinote, la biotite, l'épidote, l'allanite, l'apatite et la variété de sphène SJO (SJT étant très rare dans la syénite). Hormis pour l'allanite et la biotite, la plupart des analyses moyennes reportées dans cette matrice montrent de faibles variations et sont représentatives de minéraux frais. Cependant, l'analyse de l'allanite présente des écarts types très importants surtout pour tous les éléments pouvant se substituer les uns aux autres (Ce, La, Ca, Mg Ti) et l'analyse de la biotite n'est pas représentative d'un minéral frais, car elle est déficitaire en K. Pour le zircon, nous ne disposons pas de microanalyses. Mais, EDIMO (1985) en présente plusieurs pour des minéraux provenant de différents faciès de syénite de l'axe Akongo-Lolodorf. Ces analyses montrent que les teneurs en SiO_2 et en ZrO_2 sont proches des proportions obtenues à partir de la formule théorique ZrSiO_4 . Par conséquent, nous avons choisi de reporter, dans la matrice A, les proportions théoriques de SiO_2 et de ZrO_2 qui sont respectivement de 32,76 et 67,24%. Comme il est très difficile de différencier et, par conséquent, de comptabiliser les plages d'albite et de microcline au microscope polarisant, la composition du mélange de ces feldspaths alcalins obtenue à partir de l'analyse corrigée par rapport à l'apatite (**tableau V-1**) a été reportée dans la matrice A. Il faut supposer que celle-ci est représentative de la proportion d'albite et de microcline de la syénite.

Les fractions pondérales moyennes de chaque minéral mesurées au compteur de points sur quatre lames de syénite (X_{mes}) sont présentées dans le **tableau V-5**. Les incertitudes sur les fractions pondérales sont peu importantes pour les minéraux majeurs (7-10% d'erreur relative) mais elles sont conséquentes pour les minéraux accessoires. L'erreur relative est de 20-25% pour le sphène et l'allanite et atteint 50% pour le zircon.

L'analyse totale, mesurée en ICP-AES, de la syénite d'Akongo (SYF, **tableau III-1**) (Y_{mes}) est présentée dans le **tableau V-6**. L'analyse est donnée à l'erreur analytique près.

	feldspaths alcalins	augite ægyrinique	actinote	biotite	épidote	magnétite	allanite	apatite	zircon	sphène (SJO)
SiO ₂	63,80	50,80	54,56	39,87	37,38	0,00	31,48	0,00	32,76	29,18
Al ₂ O ₃	18,78	3,77	1,49	14,90	20,76	0,02	13,89	0,00	0,00	1,39
FeO _t	0,27	13,19	11,66	13,31	13,88	91,01	15,14	0,00	0,00	1,67
MnO	0,00	0,34	0,71	0,54	0,28	0,10	0,34	0,00	0,00	0,08
MgO	0,03	8,27	15,57	14,77	0,00	0,07	0,79	0,00	0,00	0,03
CaO	0,03	17,56	11,39	0,00	20,75	0,00	12,90	57,14	0,00	26,06
Na ₂ O	5,27	4,02	0,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,31	0,00	0,00
K ₂ O	8,33	0,00	0,15	6,64	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,43	0,00	0,97	0,00	0,01	0,55	0,00	0,00	35,29
P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	42,55	0,00	0,00
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	67,24	0,00
La ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,19	0,11	0,00	0,25
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,82	0,33	0,00	1,90

Tableau V-4 : matrice des compositions chimiques moyennes des minéraux de la syénite d'Akongo.

2. Calculs

2.1. Estimation des fractions pondérales à partir de l'analyse totale de la syénite et des compositions chimiques des minéraux

Etant donné que l'analyse de la roche totale a été effectuée sur un échantillon partiellement altéré de syénite (cf chapitre II), il est clair que l'on n'obtient pas, par cette méthode, des compositions modales fiables. Cependant, la comparaison entre des fractions estimées et mesurées renseigne sur le degré d'incohérence du système.

	X mes	X _{est}
feldspaths alcalins	80 ± 5	85,82
augite ægyrinique	14 ± 1	0,71
actinote	1,2 ± 0,1	2,82
biotite	1,1 ± 0,1	6,12
épidote	0,9 ± 0,1	0,05
magnétite	2,3 ± 0,2	3,49
allanite	0,10 ± 0,02	-0,62
apatite	0,93 ± 0,09	2,31
zircon	0,02 ± 0,01	0,05
sphène (SJO)	0,13 ± 0,03	1,43

Tableau V-5 : matrices des fractions pondérales moyennes mesurées au compteur de points (X_{mes}) et estimées par ajustement avec la technique des moindres carrés (X_{est}).

Les fractions pondérales estimées (X_{est}) d'après l'ajustement par la technique des moindres carrés sont reportées dans le tableau V-5. Aucune de celles-ci n'est en bonne cohérence avec celles qui ont été mesurées par comptage des minéraux sur lames minces. Toutefois, étant données les incertitudes dues aux approximations successives, aussi bien sur les résultats mesurés que sur les résultats estimés, on peut considérer que les pourcentages de feldspaths alcalins, de magnétite, d'apatite et de zircon sont relativement cohérents. Nous retrouvons, dans ces phases minérales, celles qui sont gouvernées par un élément spécifique tel que zirconium

pour le zircon et le phosphore pour l'apatite. Les fractions pondérales et, en particulier, celles calculées pour les minéraux ferromagnésiens (clinopyroxène, amphibole, épidote, allanite, biotite), sont totalement incohérentes et présentent, pour certaines d'entre elles, des valeurs négatives.

2.2. Estimation de l'analyse totale de la syénite à partir de la composition chimique et de la fraction pondérale des minéraux et comparaison avec l'analyse totale mesurée.

Afin d'estimer une composition chimique approchée de la syénite, on suppose que les compositions chimiques moyennes des minéraux sont représentatives des minéraux frais et que les fractions pondérales mesurées, tout du moins pour les minéraux majeurs, sont proches de la réalité.

Le **tableau V-6** présente la matrice Y_{est} . La comparaison entre matrice estimée et mesurée a été effectuée en définissant la déviation (Δ) de Y_{est} par rapport à Y_{mes} . La déviation, exprimé en %, sera définie par :

$$\Delta = \left| \frac{Y_{mes} - Y_{est}}{Y_{mes}} \right| \cdot 100$$

avec y_{est} = teneur de l'élément y dans la matrice Y_{est}

y_{mes} = teneur de l'élément y dans la matrice Y_{mes}

Les déviations Δ sont reportées dans le **tableau V-6**. Il ressort les faits suivants :

- les concentrations estimées en **Si, Al, Fe, Mn, P, La** et **Ce** sont en accord avec les teneurs mesurées,
- les concentrations estimées en **Ca, Mg** et **Na** sont surestimées par rapport à celles mesurées,
- les concentrations estimées en **K, Ti** et **Zr** sont sous-estimées par rapport aux teneurs mesurées.

	Y mes	Y est	Δ
SiO ₂	59,37 ± 0,21	59,27 ± 3,99	0,2
Al ₂ O ₃	16,57 ± 0,07	15,87 ± 1,06	4
FeO _t	4,58 ± 0,02	4,52 ± 0,36	1
MnO	0,06 ± 0,00	0,07 ± 0,01	11
MgO	1,14 ± 0,01	1,51 ± 0,11	32
CaO	2,54 ± 0,02	3,33 ± 0,26	31
Na ₂ O	3,47 ± 0,02	4,76 ± 0,32	37
K ₂ O	9,19 ± 0,10	6,72 ± 0,45	27
TiO ₂	0,24 ± 0,00	0,12 ± 0,02	51
P ₂ O ₅	0,40 ± 0,01	0,40 ± 0,04	1
ZrO ₂ *	255 ± 13	134 ± 67	47
La ₂ O ₃ *	81 ± 4	65 ± 12	20
Ce ₂ O ₃ *	162 ± 8	164 ± 30	1

Tableau V-6 : analyses totales, en %, mesurées (Y_{mes}) et estimées (Y_{est}).

* ces teneurs sont exprimées en ppm.

3. Discussion-conclusion

L'estimation des fractions pondérales par la résolution de l'équation $Y_{mes} = X_{est} \cdot A_{mes}$ par ajustement avec la technique des moindres carrés n'est pas possible parce que l'analyse totale de la syénite n'est pas représentative de la roche saine. Il semble que l'impossibilité de trouver les fractions pondérales des minéraux par calcul serait due, en grande partie, au déficit de Ca, Na et Mg dans les analyses en roches totales. La syénite qui sert de référence n'a pas le stock nécessaire en ces éléments. D'après les analyses pétrologiques, il est fort possible que les phases gouvernant le stock de Ca, Na et Mg, tel que l'augite ægyrinique et l'actinote, soient partiellement altérées.

Pour les calculs de répartition des terres rares, de l'uranium et du thorium dans la syénite, il faudra donc se contenter des fractions pondérales obtenues au compteur de points. Pour les minéraux majeurs, celles-ci ne doivent pas être trop éloignées des pourcentages réels, tandis que pour les phases accessoires, les incertitudes sont conséquentes (entre 20 et 50%). Toutefois, il est possible d'apporter quelques précisions sur la proportion de deux d'entre-elles : le zircon et l'apatite, en utilisant la démarche proposée par PAGEL (1981) pour évaluer les quantités de minéraux accessoires dans les granites. En effet, on peut considérer, pour la syénite, que tout le zirconium est contenu dans le zircon et que, du fait de l'absence de monazite, tout le phosphore est contenu dans l'apatite. Alors, les fractions pondérales obtenues sont de 0,037% de zircon, valeur intermédiaire entre les fractions pondérales mesurées et estimées, et de 0,94% d'apatite, valeur cohérente avec la fraction mesurée et inférieure à celle estimée. Il semble donc que le pourcentage effectif de zircon se situe entre 0,02 et 0,05% et celui d'apatite est de l'ordre de 1%.

Les résultats obtenus par mesure et modélisation démontrent qu'il est difficile d'avoir des systèmes cohérents pour les calculs de minéralogie quantitative en milieu latéritique. Le problème majeur réside dans la sélection d'échantillons représentatifs et sains des roches mères.

IV. CONCENTRATION EN TR, U ET Th DES MINÉRAUX DE LA SYENITE

Les concentrations en TR-U-Th des cristaux séparés de feldspaths alcalins (albite + microcline perthitique), augite ægyrinique, biotite, épidote, magnétite, apatite, sphène, allanite et zircon ont été analysées par différentes techniques globales (ICP-MS, ID-MS) ou ponctuelles (SI-MS, microsonde électronique). L'effort a porté sur l'obtention des phases minérales les plus pures possibles. La difficulté majeure pour obtenir les concentrations effectives en TR-U-Th de certains minéraux provient du fait que les grains contiennent des inclusions à TR-U-Th ou sont zonés. Dans le premier cas, les concentrations réelles d'une phase pauvre se trouveraient majorées, dans le second cas, il est difficile d'avoir une idée des teneurs moyennes si l'on ne travaille pas sur un grand nombre de grains.

1. Terres rares

Le **tableau V-7** présente les concentrations en TR des minéraux de la syénite. L'actinote et la biotite n'ont pu être analysées isolément du fait des difficultés posées pour concentrer les cristaux. Les cristaux d'actinote sont souvent associés intimement au clinopyroxène. Les spectres de TR normalisés aux chondrites CI

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Yb	Lu	(La/Yb) _{ch}	(La/Yb) _{sy}	Eu/Eu*	Ce/Ce*
<i>minéraux majeurs</i>																	
FELDSPATHS ALCALINS																	
ICP-MS	6 ± 0,3	9 ± 0,5	nd	5,0 ± 0,3	2,5 ± 0,1	1,3 ± 0,1	0,34 ± 0,02	nd	< 0,08	nd	< 0,02	< 0,02	< 0,02	> 200	-	2,8	0,8
AUGITE ÆGYRINIQUE																	
ICP-MS	90 ± 4	179 ± 9	nd	90 ± 4	10,0 ± 0,5	2,8 ± 0,1	9,2 ± 0,5	nd	< sd	nd	< sd	< sd	< sd	30	-	1,0	-
MAGNETITE																	
ID-MS	20 ± 0,2	50 ± 0,5	nd	18,4 ± 0,2	2,9 ± 0,03	1,25 ± 0,01	1,90 ± 0,02	nd	1,14 ± 0,01	nd	0,48 ± 0,005	0,49 ± 0,005	nd	28	0,53	1,8	1,2
<i>minéraux accessoires</i>																	
APATITE																	
ID-MS	1659 ± 10	4060 ± 75	nd	2525 ± 5	395 ± 1	86 ± 0	230 ± 2	nd	86 ± 0,5	nd	28 ± 0,5	19 ± 0,1	nd	58	1,13	0,9	1,0
ICP-MS	1471 ± 74	4158 ± 208	451 ± 23	2079 ± 104	367 ± 18	64 ± 3	295 ± 15	26 ± 1	89 ± 4	13 ± 1	nd	nd	nd	-	-	0,7	1,2
ICP-MS	1367 ± 68	4658 ± 233	409 ± 20	1931 ± 97	338 ± 17	59 ± 3	288 ± 14	25 ± 1	85 ± 4	13 ± 1	nd	nd	nd	-	-	0,7	1,5
µsonde*	0,09 ± 0,05	0,29 ± 0,10	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-
SPHENE																	
[SJO] ID-MS	3144 ± 30	11650 ± 350	nd	7850 ± 45	1395 ± 4	330 ± 2	800 ± 3	nd	362 ± 6	nd	117 ± 1	89 ± 1	nd	24	-	1,0	1,3
[SJO] ICP-MS	2590 ± 130	13337 ± 667	1258 ± 63	5736 ± 287	1109 ± 55	225 ± 11	772 ± 39	74 ± 4	275 ± 14	41 ± 2	nd	nd	nd	-	-	0,8	1,9
[SJO] µsonde*	0,21 ± 0,06	1,62 ± 0,28	nd	0,87 ± 0,33	nd	nd	0,25 ± 0,20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-
[SJT] µsonde*	0,08 ± 0,04	0,39 ± 0,10	nd	0,09 ± 0,06	nd	nd	0,21 ± 0,17	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-
EPIDOTE																	
ID-MS	528 ± 5	1080 ± 11	nd	495 ± 5	76 ± 1	26 ± 0,3	47 ± 0,5	nd	19 ± 0,2	nd	6 ± 0,1	5 ± 0,1	nd	67	1,30	1,4	1,0
ICP-MS	606 ± 30	758 ± 38	nd	303 ± 15	30 ± 2	< 15	< 15	nd	< 15	nd	< 15	< 15	nd	-	-	2,2	0,8
ALLANITE																	
ICP-MS	26265 ± 1313	37743 ± 1887	nd	10506 ± 525	584 ± 29	107 ± 5	584 ± 29	nd	58 ± 3	nd	39 ± 2	< 10	< 10	> 2000	-	0,6	0,9
[Z1] µsonde*	2,75 ± 0,19	7,20 ± 0,43	nd	2,50 ± 0,25	< sd	nd	< sd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	1,3
[Z2] µsonde*	5,21 ± 0,36	10,41 ± 0,62	nd	2,05 ± 0,21	< sd	nd	< sd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-	-	-	1,3
ZIRCON																	
[1-bordure] SI-MS	0,04 ± 0,00	8,04 ± 0,40	nd	0,61 ± 0,03	nd	0,86 ± 0,04	0,62 ± 0,03	nd	3,14 ± 0,16	nd	9,14 ± 0,46	17,46 ± 0,87	nd	0,002	-	11,3	38,7
[1-cœur] SI-MS	0,05 ± 0,01	20,08 ± 1,00	nd	0,69 ± 0,03	nd	0,72 ± 0,04	0,41 ± 0,02	nd	2,53 ± 0,13	nd	4,86 ± 0,24	8,12 ± 0,41	nd	0,004	-	14,3	80,0
[2-cœur] SI-MS	0,42 ± 0,04	20,08 ± 1,00	nd	1,07 ± 0,05	nd	0,64 ± 0,03	5,10 ± 0,26	nd	10,82 ± 0,54	nd	17,18 ± 0,86	45,99 ± 2,30	nd	0,006	-	1,0	16,7
[3-cœur] SI-MS	0,22 ± 0,02	23,92 ± 1,20	nd	0,94 ± 0,05	nd	0,52 ± 0,03	2,92 ± 0,15	nd	4,95 ± 0,25	nd	7,48 ± 0,37	16,33 ± 0,82	nd	0,009	-	1,4	32,0
[4-cœur] SI-MS	0,00 ± 0,00	23,79 ± 1,19	nd	1,04 ± 0,05	nd	0,47 ± 0,02	3,70 ± 0,19	nd	8,72 ± 0,44	nd	27,00 ± 1,35	19,94 ± 1,00	nd	0,000	-	1,0	
[5-cœur] SI-MS	0,00 ± 0,00	23,95 ± 1,20	nd	1,30 ± 0,07	nd	0,87 ± 0,04	4,80 ± 0,24	nd	9,09 ± 0,45	nd	12,88 ± 0,64	27,65 ± 1,38	nd	0,000	-	1,5	
SYENITE (SYF)																	
	69 ± 3	140 ± 7	nd	66 ± 3	10,7 ± 0,5	2,9 ± 0,1	6,5 ± 0,3	nd	2,66 ± 0,13	nd	1,13 ± 0,06	0,90 ± 0,05	0,13 ± 0,02	52	1,00	1,0	

Tableau V-7 : concentrations en ppm des TR des minéraux de la syénite d'Akongo. Pour chacun de ces minéraux, les méthodes analytiques sont mentionnées.
* les concentrations obtenues par microsonde électronique sont exprimées en pourcent.

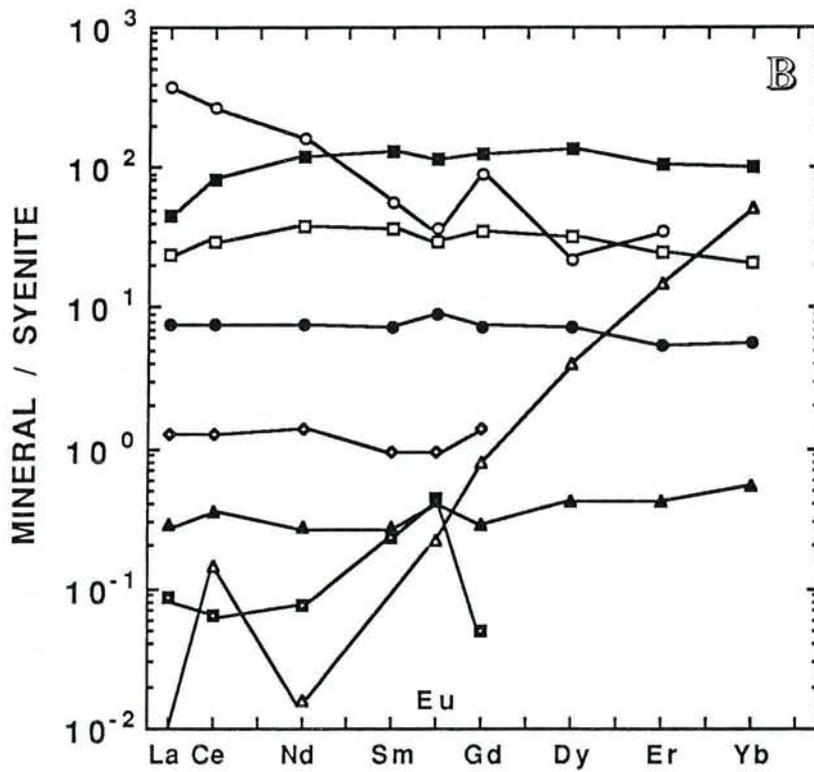
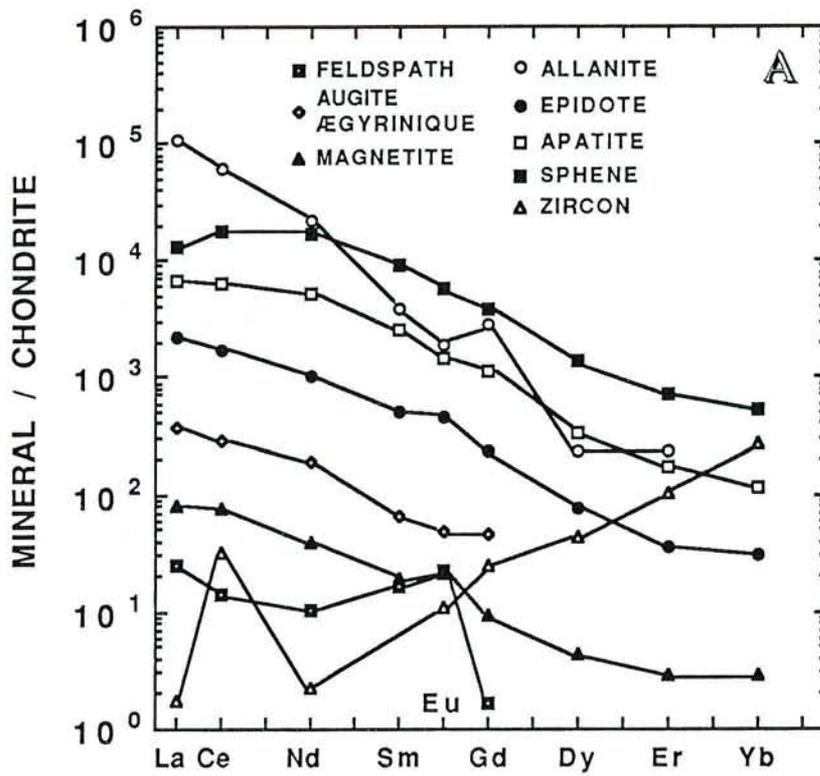


Figure V-7 : Spectre de TR de chacun des minéraux de la syénite d'Akongo :
 A- normalisé à la moyenne des chondrites CI,
 B- normalisé à la syénite.

Remarquez l'important domaine de concentrations en TR parmi ces minéraux et les différences de fractionnement.

et à la syénite (SYF) sont présentés respectivement dans les **figures V-7A et 7B**. Les minéraux de la syénite montrent un domaine de concentrations très étendu ($\approx 10^5$) pour toutes les TR, reflétant le fort contrôle chimique des minéraux sur la distribution de ces éléments dans la roche.

1.1. minéraux majeurs

feldspaths alcalins : le dosage a été effectué après lavage à l'acide nitrique des grains sélectionnés dans la fraction de densité inférieure à 2,9 afin de solubiliser les cristaux d'apatite pouvant se trouver mélangés aux feldspaths alcalins. Les concentrations en TR de ce minéral sont parmi les plus faibles de la syénite. Le spectre normalisé aux chondrites présente une anomalie positive en Eu ($Eu/Eu^* = 2,8$) et un enrichissement en TR légères important [$(La/Yb)_{ch} > 200$]. Toutefois, il ne présente pas la forme caractéristique des spectres de feldspaths dans lesquels les anomalies positives en Eu sont mieux exprimées (SCHNETZLER et PHILPOTTS, 1970 ; FOURCADE et ALLEGRE, 1981 ; GROMET et SILVER, 1983 ; HENDERSON, 1984), des cristaux d'apatite, d'allanite ou de sphène sont vraisemblablement présents.

augite ægyrinique : l'obtention de phases pures de clinopyroxène se révèle très difficile car les cristaux contiennent de très nombreuses inclusions (magnétite, sphène, biotite, amphibole...), dont les proportions sont difficilement estimables (entre 1 et 5%). Etant donné qu'il est impossible d'éviter les inclusions de minéraux opaques, un soin particulier a cependant été apporté dans le choix des grains en ne sélectionnant que des cristaux dépourvus d'inclusions d'amphibole, de sphène et de biotite. Par conséquent les spectres de "clinopyroxène" présentés sur les **figures 7A et 7B** sont les composantes des spectres du pyroxène, proprement dit, et des inclusions d'opaques divers. L'analyse en ICP-MS indique que $\Sigma(La+Ce+Nd)$ est de l'ordre de 360 ppm. Les teneurs en TR dosées sont équivalentes à celles de la syénite. Le spectre normalisé aux chondrites montre un enrichissement en TR légères.

magnétite : ce minéral ne contient généralement pas d'inclusions. Par rapport aux chondrites, la magnétite montre un fractionnement en TR peu marqué [$(La/Yb)_{ch} = 28$] et une légère anomalie positive en Eu ($Eu/Eu^* = 1,8$). Elle présente un léger enrichissement en TR lourdes par rapport à la syénite [$(La/Yb)_{sy} = 0,53$]

1.2. minéraux accessoires

apatite : les trois lots de cristaux sélectionnés sont dépourvus d'inclusions. Compte tenu des incertitudes sur les analyses en microsonde, les résultats de ces dernières et des dosages globaux en ICP-MS et ID-MS sont du même ordre de grandeur pour La et Ce. L'apatite montre un enrichissement en TR légères [$(La/Yb)_{ch} = 60$]. C'est l'un des minéraux les plus riches en TR avec des teneurs environ 20 fois supérieures à celles de la syénite. L'apatite présente des teneurs non négligeable en TR lourdes.

sphène : les grains de sphène jaune orangé (SJO) sélectionnés pour les analyses globales ne présentent pas d'inclusions. Les analyses effectuées à la microsonde et les analyses globales sont concordantes. Le spectre normalisé aux chondrites de SJO montre un bombement particulier avec un appauvrissement en La et un

enrichissement des TR intermédiaires (Nd, Sm) puis un appauvrissement progressif en TR lourdes. Le sphène est le minéral le plus riche en TR lourdes de la roche. la variété SJO présente des teneurs en TR environ 100 fois supérieures à celles de la syénite. Les grains SJT n'ont été dosés qu'avec la microsonde et présentent des teneurs en TR environ 5 fois moins importantes que dans les grains SJO.

épidote : nous avons fait particulièrement attention à ne choisir que des grains d'épidote vert émeraude dépourvus de veinules d'allanite rougeâtre. Les analyses en ICP-MS et en ID-MS, effectuées sur deux lots de cristaux, sont du même ordre de grandeur. Le spectre normalisé aux chondrites montre un fractionnement avec un rapport $(La/Yb)_{ch}$ voisin de 70. L'épidote est légèrement enrichie en TR légères comparée à la syénite [$(La/Yb)_{sy} = 1,30$]. La somme des TR dosées est de l'ordre de 2000 ppm. Les teneurs en TR légères de l'épidote sont environ de 5 à 8 fois supérieures à celles de la syénite.

allanite : les tablettes d'allanite étant souvent intimement liées aux cristaux d'apatite, il a été nécessaire de dissoudre sélectivement ces derniers à l'aide d'acide nitrique. Le lot de cristaux d'allanite compte environ 30 grains. Les analyses globales présentent des teneurs en La, Ce et Nd inférieures celles obtenues à la microsonde. Le zonage important des grains sélectionnés pourraient privilégier les zones pauvres en TR et être responsable de cette différence. Pour bien faire, il faudrait sélectionner plusieurs lots de grains et moyenner les résultats. Du fait des substitutions complexes entre TR, il est difficile d'établir un facteur reliant les données de la microsonde à l'analyse globale de l'allanite. Toutefois, il semble que les teneurs de l'analyse globale en La, Ce, Nd représentent seulement 40% à 60% des teneurs moyennes obtenues par microsonde. Ces dernières, effectuées sur des grains sélectionnés en fonction de leur richesse en TR, ne semblent pas représentatives de la teneur moyenne en TR de l'allanite de la syénite. Les spectres normalisés à la syénite et aux chondrites de l'allanite montre un enrichissement très fort en TR légères [$(La/Yb)_{ch} > 2000$]. Les cristaux d'allanite les plus riches possèdent des teneurs en TR légères environ 800 fois supérieures à celles la syénite. Bien que l'allanite forme une solution solide avec l'épidote, les rapports $(La/Yb)_{ch}$ des deux minéraux sont très différents. Ils indiquent qu'avec un rapport $(La/Yb)_{ch}$ de 70, les spectres de TR de l'épidote sont nettement moins fractionnés que ceux de l'allanite.

zircon : les spectres normalisés aux chondrites et à la syénite montrent un fractionnement inverse par rapport aux autres minéraux de la syénite : les cristaux sont fortement enrichis en TR lourdes [$(La/Yb)_{ch} \approx 10^{-3}$]. De plus, la particularité du zircon est de présenter une anomalie positive en Ce très élevée ($16 < Ce/Ce^* < 80$). Toutefois, les teneurs en Ce restent faibles (≈ 20 ppm). Par rapport à la roche mère, le zircon indique un enrichissement croissant à partir du Gd jusqu'à l'Yb, les teneurs de ce dernier pouvant être de 20 à 50 fois plus élevées que celles de la syénite. D'autre part, et bien que les analyses en SI-MS soient peu nombreuses, il semble que le cœur du minéral est environ deux fois plus riche en Ce que la bordure selon l'analyse que nous présentons dans le tableau 9. Les teneurs des autres TR varient considérablement selon les points d'analyses. En ce qui concerne le fractionnement des TR légères dans ce minéral, ces résultats diffèrent légèrement de ceux donnés par GROMET et SILVER (1983) et CHAROY (1986) par ID-MS. Ceux-ci montrent un fractionnement en TR légères modéré [$(Ce/Sm)_{ch}$ de 1,5 et 1,9] et des teneurs en Ce de l'ordre de 66 à 541 fois celles des chondrites ce qui suggère une probable contamination des grains sélectionnés par des microinclusions de monazite.

1.3. Discussion-conclusion

Trois des phases accessoires de la syénite présentent un enrichissement considérable en TR et surtout en TR légères. Il s'agit de l'allanite [$\Sigma(\text{La}+\text{Ce}+\text{Nd}) \approx 7,5\%$], du sphène [les variétés SJO et SJT contiennent respectivement environ 3% et 0,5% de $\Sigma(\text{La}+\text{Ce}+\text{Nd})$] et de l'apatite [$\Sigma(\text{La}+\text{Ce}+\text{Nd}) \approx 0,6\%$]. L'épidote contient également des teneurs importantes en TR légères [$\Sigma(\text{La}+\text{Ce}+\text{Nd}) \approx 0,2\%$], mais ces concentrations sont dues à ce que ce minéral forme une solution solide avec l'allanite.

Habituellement, le zircon est considéré comme un porteur potentiel de TR lourdes du fait de son isostructure avec le xénotime (Y, HREE)PO₄ (BURT, 1989). Les concentrations en TR lourdes du zircon varient généralement de quelques centaines à quelques milliers de ppm. Celui de la syénite d'Akongongo présente un enrichissement notable en TR lourdes et en Ce, mais ces teneurs restent faibles (quelques dizaines de ppm). En ce qui concerne l'anomalie positive en Ce, il a été mesuré de tels anomalies sur bon nombre de grains de zircon de différentes origines en SI-MS, mais il est difficile, dans l'état actuel des connaissances, d'avancé une hypothèse sur ce phénomène.

Les analyses de l'augite ægyrinique montrent des teneurs en TR qui, comparées à celles de la littérature, semblent importantes. En effet, des analyses obtenues par dilution isotopique (ID-MS) (GROMET et SILVER, 1983) ou activation neutronique (INAA) (FOURCADE et ALLEGRE, 1981) sur des pyroxènes et des amphiboles de différents granitoïdes montrent (1) que l'enrichissement en TR dépend de la nature du matériel parental, et (2) que les domaines de concentrations en TR (ΣTR) de ces minéraux sont compris entre 1 et 100 ppm. Cependant, ce ne sont pas les teneurs en TR des inclusions de minéraux opaques (magnétite principalement), qui font augmenter les teneurs de l'augite ægyrinique. d'autre part, il est reconnu que les coefficients de distribution pour les pyroxènes et les amphiboles des roches ignées acides sont souvent supérieurs à 1 (HENDERSON, 1984). Il est donc fort possible que les teneurs en TR de l'augite ægyrinique mesurées ne soient pas trop éloignées de la réalité.

La magnétite et les feldspaths alcalins sont les phases les plus pauvres en TR de la syénite. Le spectre des feldspaths alcalins montre une anomalie positive en Eu. Elle est classique dans ce minéral où l'Eu se trouve piégé sous forme divalente et se substitue aux alcalins ou aux alcalinoterreux dans le réseau des feldspaths (PHILPOTTS, 1970). Toutefois, l'anomalie positive mesurée est de faible intensité par rapport aux anomalies habituellement rencontrées dans les feldspaths (SCHNETZLER et PHILPOTTS, 1970 ; FOURCADE et ALLEGRE, 1981 ; GROMET et SILVER, 1983 ; HENDERSON, 1984).

En bref, les teneurs en TR mesurées en ICP-MS et en ID-MS pour l'augite ægyrinique, la magnétite, l'épidote, l'allanite, l'apatite, le sphène et en SI-MS pour le zircon seront retenues pour les calculs de répartition du stock de TR. Pour les feldspaths, les teneurs sur-estimées en La, Ce, Nd et Sm mesurées sont dues en majeure partie à l'apatite mélangée aux grains de feldspath difficilement reconnaissable dans les fractions d'où proviennent ces grains.

2. Uranium et thorium

Nous ne disposons, pour l'U et le Th, que de données partielles obtenues par ICP-MS sur le microcline, l'augite ægyrinique, l'allanite, le sphène, l'apatite et l'épidote. Le **tableau V-8** présente les teneurs en U-Th et

les rapports U/Th pour chaque phase.

	U	Th	U/Th
<i>minéraux majeurs</i>			
FELDSPATHS ALCALINS	0,03 ± 0,002	0,11 ± 0,006	0,27
AUGITE ÆGYRINIQUE	40 ± 2	3 ± 0,2	13,33
<i>minéraux accessoires</i>			
EPIDOTE	15 ± 0,8	24 ± 1	0,63
APATITE	2 ± 0,1	35 ± 2	0,06
SPHENE	14 ± 0,7	228 ± 11	0,06
ALLANITE	18 ± 0,9	661 ± 33	0,03
SYENITE (SYF)	5,7 ± 0,6	3,0 ± 0,3	1,91

Tableau V-8 : concentrations en ppm de l'U et du Th et rapport U/Th des minéraux de la syénite

En ce qui concerne les minéraux majeurs, les feldspaths présentent des teneurs en U et Th extrêmement faibles avec U/Th de 0,27. L'augite ægyrinique est le minéral dans lequel la teneur en U est la plus importante. Le rapport U/Th est largement favorable à cet élément (U/Th = 13). Une analyse en trace de fission montre effectivement des concentrations en U importantes liées au cristaux de clinopyroxène .

Quant aux minéraux accessoires, l'apatite présente des teneurs en U plus faibles que celles de la syénite mais elle est riche en Th (U/Th = 0,06). Les teneurs de ce minéral sont relativement faibles. La variété SJO de sphène est riche en Th avec une teneur 76 fois plus élevée que celle de la syénite et présente un rapport U/Th équivalent à celui de l'apatite. Les teneurs en U et en Th de l'épidote sont respectivement environ 3 et 8 fois supérieures à celles de la syénite. L'épidote concentre plus particulièrement le Th (U/Th = 0,63). L'allanite est le minéral le plus riche en U-Th de la syénite. Ce minéral concentre préférentiellement le Th à l'U (U/Th = 0,03).

2.3. discussion-conclusion

2.3.1. Minéraux majeurs

D'après les coefficients de distribution entre les phénocristaux et le verre d'une rhyolite donnés par MAHOOD et HILDRED (1983), ceux cités par PAGEL (1981) et les teneurs mesurées sur minéraux séparés de différents granitoïdes (ROGERS et ADAMS, 1969 ; ALDERTON et al., 1980 ; FOURCADE et ALLEGRE, 1981), les teneurs en U et en Th des minéraux majeurs des roches ignées (feldspaths, clinopyroxène, amphibole, mica, magnétite ..) sont très faibles. Les concentrations varient de 0,01 à quelques ppm.

Etant donné que le lot de feldspaths alcalins a de fortes chances d'être contaminé par de l'apatite (cf spectre de TR), on peut avoir une idée de la quantité de cette phase. En effet, comme les feldspaths ne contiennent habituellement pas de Th, il est possible d'estimer le pourcentage d'apatite en affectant le Th mesuré à ce minéral. Le mélange contiendrait aux environs de 0,3% d'apatite. Ce résultat permettra d'effectuer une

correction à la baisse sur les teneurs en TR légères mesurées dans les feldspaths et d'affiner les contributions au stock de TR de ce minéral.

2.3.2. *Minéraux accessoires*

Les minéraux accessoires ne présentent pas des teneurs en U-Th très fortes. L'allanite est particulièrement pauvre. En effet, les données fournies pour ce minéral dans la littérature (DEER, 1986 ; CHESNER et ETTLINGER, 1989) indiquent des teneurs de l'ordre de 0,5 à 3% de ThO₂. Le Th se concentre dans les mêmes phases accessoires que les TR : allanite/épidote, apatite et sphène.

Le zircon pourrait, éventuellement, jouer un rôle en concentrant des teneurs importantes en U. En effet, selon ROGERS et ADAMS (1969) et PAGEL (1981) ce minéral peut contenir jusqu'à 0,2 à 6% d'UO₂. Il faut toutefois souligner que le zircon de la syénite d'Akongo ne présente pas les signes indiquant de fortes teneurs en U car les cristaux ne montrent pas d'auroles de métamictisation et les teneurs en TR sont très faibles.

Étant donné les très faibles teneurs en uranium des minéraux accessoires et la teneur anormalement élevée de l'augite ægyrinique, il est permis de penser que l'uranium a pu être lessivé des minéraux accessoires sans destruction du minéral et piégé au moins en partie sur le pyroxène au cours de phases d'altération antérieures à la pédogénèse.

V. CONCLUSION : REPARTITION DU STOCK DE TR-U-Th DANS LES MINÉRAUX CONSTITUTIFS DE LA SYÉNITE

Afin de connaître les phases minérales qui gouvernent la distribution des TR, de l'U et du Th dans la syénite, la contribution, pour ces éléments, de chacun des minéraux de la roche a été calculée. Nous n'avons retenu, pour ces calculs, que les éléments pour lesquels le maximum d'informations est disponible et les minéraux pour lesquels les analyses semblent les plus représentatives.

1. Terres rares

Les calculs ont été effectués, d'une part, avec les fractions pondérales des feldspaths alcalins, de l'augite ægyrinique, de la magnétite, de l'épidote, de l'allanite, du sphène, de l'apatite et du zircon et, d'autre part, avec leurs teneurs respectives en La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb. Pour les feldspaths alcalins, les concentrations recalculées sont inférieures à 1 ppm pour La, Ce, Nd et Sm et d'environ 1 ppm pour Eu. Les contributions au stock de TR de la syénite de chaque minéral sont reportées dans le **tableau V-9**. Les concentrations cumulées, exprimées en pourcent du stock total de chacune des TR précédemment citées, sont représentées sur la **figure V-8**.

	% poids	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Th
Feldspaths	80 ± 5	-	-	-	-	27 ± 10	-	-	-	-	2,9 ± 0,3
Augite-ægyr	14 ± 1	18 ± 1	18 ± 2	19 ± 2	13 ± 1	13 ± 1	19 ± 2	-	-	-	13 ± 1
Actinote	1,2 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Biotite	1,1 ± 0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Epidote	0,9 ± 0,1	7,2 ± 0,4	7 ± 0,5	7 ± 0,4	7 ± 0,4	8 ± 1	6,8 ± 0,4	6,7 ± 0,4	5,0 ± 0,3	5,2 ± 0,4	8 ± 1
Magnétite	2,3 ± 0,2	0,7 ± 0,04	0,8 ± 0,1	0,6 ± 0,04	0,6 ± 0,04	1,0 ± 0,1	0,66 ± 0,04	1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,2 ± 0,1	-
Allanite	0,10 ± 0,02	37 ± 4	27 ± 3	16 ± 2	5,5 ± 0,6	3,7 ± 0,4	9 ± 1	2 ± 0,2	3,5 ± 0,4	1,1 ± 0,6	22 ± 2
Apatite	0,9 ± 0,1	20 ± 2	29 ± 3	31 ± 4	32 ± 3,3	22 ± 4	39 ± 5	30 ± 3	25 ± 2	20 ± 1	11 ± 1
Zircon	0,02 ± 0,01	0	0	0	0	0	0,01 ± 0,001	0,05 ± 0,02	0,5 ± 0,1	1,0 ± 0,3	-
Sphène	0,13 ± 0,03	5,2 ± 0,6	12 ± 1	13 ± 1	15 ± 1,5	13 ± 3	16 ± 2	16 ± 1	13 ± 1	13 ± 1	10 ± 1
TOTAL (%)		88 ± 5	93 ± 4	86 ± 5	73 ± 4	89 ± 12	90 ± 6	56 ± 4	48 ± 2	41 ± 2	66 ± 3
SYENITE		69 ± 3	140 ± 7	66 ± 3	10,7 ± 0,5	2,9 ± 0,1	6,5 ± 0,3	2,7 ± 0,1	1,13 ± 0,06	0,90 ± 0,05	3,0 ± 0,3

Tableau V-9 : contribution de chaque minéral (en %) au stock de TR et de Th de la syénite. Les concentrations en TR et Th de la syénite (SYF) sont également indiquées.

Hormis pour l'Eu dont environ 30% du stock est contrôlé par les feldspaths alcalins, la distribution des autres TR légères et du Gd est principalement gouvernée par les phases accessoires (allanite/épidote, apatite et sphène) (environ 70%) avec par ordre d'importance : l'allanite pour La et Ce, le sphène et l'apatite pour Nd, Sm et Gd. Cependant, l'augite ægyrinique jouerait un rôle important en concentrant 20% de chacun de ces éléments. Pour Dy, Er et Yb, 30-40% du stock est contrôlé par le sphène et l'apatite. L'épidote contient entre 5 et 8 % des TR. La contribution de la magnétite et du zircon au stock de TR est très faible.

Quelle que soit la TR envisagée, la somme des contributions de chaque minéral dosé est inférieure à la concentration totale de la syénite. Pour La, Ce, Nd, Sm, Eu et Gd le déficit est de l'ordre de 10 à 25%. Pour les TR les plus lourdes (Dy, Er et Yb), le déficit augmente de 40 pour Dy à 60% pour Yb. Ce déficit en TR pourrait provenir (1) soit de l'incertitude sur les mesures des concentrations aussi bien sur les minéraux que sur la roche totale (2) soit du stock contenu dans la actinote et la biotite. Compte tenu des teneurs estimées d'après les coefficients de distribution, la contribution de ces deux phases ne devrait pas être importante. Pour les TR lourdes, le déficit est trop important pour que l'on n'implique pas la participation d'une phase supplémentaire vectrice principalement de TR lourdes tel que le xénotime. Le pourcentage de xénotime estimé d'après les teneurs en Yb de ce minéral données par MARIANO (1989b) montre que 0,0004% pourrait expliquer les 60% d'Yb manquant au stock de cet élément. Il y a vraiment très peu de chance d'observer cette phase lors de l'observation de lames minces et même de grains séparés. Il est donc tout à fait plausible d'impliquer le xénotime dans le contrôle des TR lourdes de la syénite.

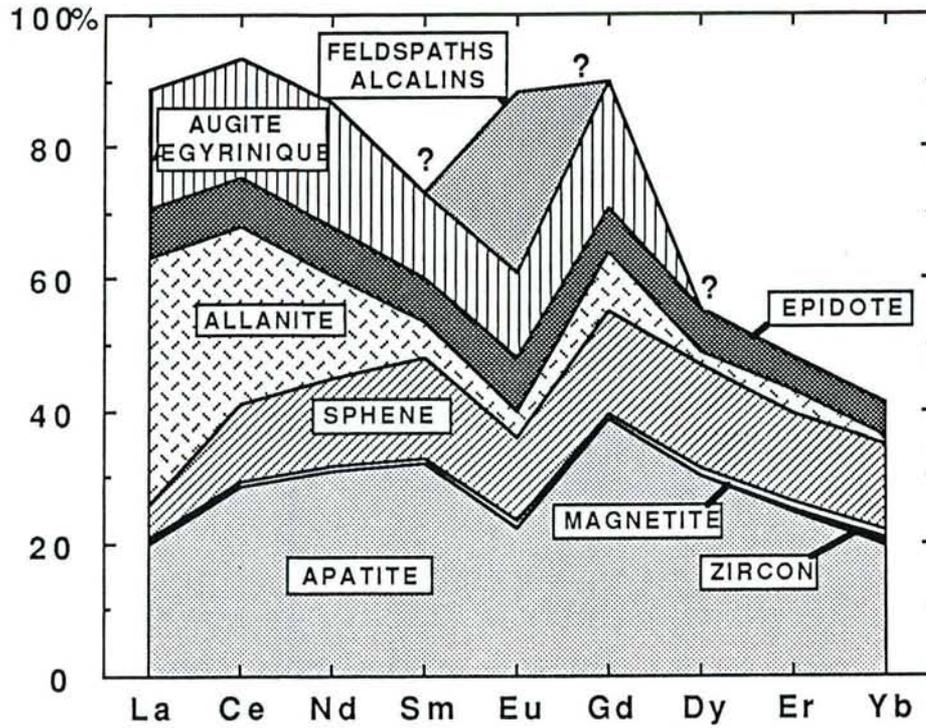


Figure V-8 : concentrations cumulées en TR des minéraux exprimées en % du stock initial de la roche mère.

2. Thorium

Les contributions au stock de thorium de la syénite de chaque minéral sont reportées dans le **tableau V-8**. Les concentrations cumulées, exprimées en pourcent du stock total de Th sont représentées sur la **figure V-9**. Le stock de Th se répartit dans un nombre important de phases. Toutefois, au moins 50% du Th est gouverné par les minéraux accessoires : allanite, épidote, sphène et apatite. L'augite ægyrinique contient peu de Th mais comme elle est en proportion importante sa contribution au stock est de l'ordre de 13%. Il y a un déficit de l'ordre de 30% en Th, tout à fait explicable par la présence possible d'une très faible quantité de xénotime étant donné que ce minéral peut contenir jusqu'à 2,47% de ThO_2 (NRIAGU, 1984).

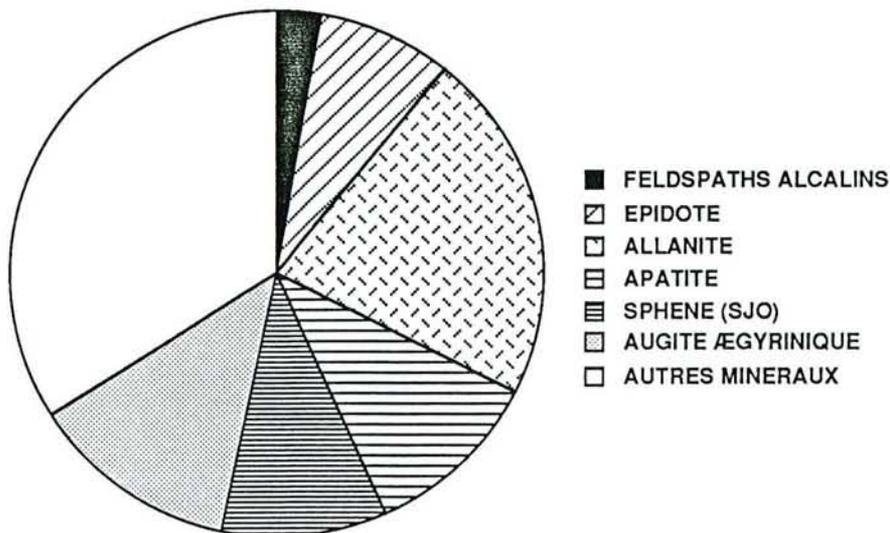


Figure V-9 : répartition du Th dans les minéraux de la syénite

CHAPITRE VI

DISTRIBUTION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES MINERAUX SECONDAIRES PORTEURS

DISTRIBUTION DES TERRES RARES, DE L'URANIUM ET DU THORIUM DANS LES MINÉRAUX SECONDAIRES PORTEURS

I. INTRODUCTION

La répartition du stock de terres rares et de thorium dans les minéraux de la syénite est, à présent, mieux connue. L'allanite, l'épidote, le sphène et l'apatite sont les principales espèces concernées. En effet, à eux seuls, ces minéraux contiennent environ 70% du stock des TR du La au Gd, 40% des TR du Dy à l'Yb et 50% du Th.

La ferrallitisation provoque la destruction précoce des phases précédemment citées. L'apatite est l'un des tous premiers minéraux de la syénite à disparaître. Dans le saprolite, il ne subsiste aucune de ces phases. Les principaux produits d'altération vecteurs de TR et de Th reconnus sont des phosphates alumineux de TR légères du groupe de la crandallite (florencite), des phosphates de TR légères hydratés non alumineux (rhabdophane) mais aussi des oxydes de Ce (cérianite) et de Th (thorianite), cette dernière étant très rare. Ces phases supergènes sont encore mal connues. A notre connaissance, en ce qui concerne la formation de ces minéraux dans les sols, seuls SAWKA et al. (1986) ont étudié, la néogénèse de florencite et de rhabdophane lors de l'altération précoce de granites présentant des teneurs en TR banales. Les autres études portent le plus souvent sur des altérations en milieu latéritique de roches minéralisées en TR (carbonatites, pegmatites) (MARIANO, 1989a et b ; SOUBIES et al., 1990).

Par conséquent, ce chapitre se propose d'étudier la distribution des éléments, et plus particulièrement des TR, (1) dans les phosphates secondaires (florencite et rhabdophane) de la syénite pourrie et (2) dans les domaines halloysitiques riches en Ce des veines blanches de la partie médiane du saprolite.

II. LES PHOSPHATES DE TERRES RARES SECONDAIRES

L'étude de la florencite et du rhabdophane est principalement basée sur le traitement d'analyses chimiques acquises à l'aide de la microsonde électronique CAMECA SX50.

En ce qui concerne la florencite, de nombreuses microanalyses ont été obtenues sur des agrégats de "donuts" sélectionnés dans les fractions lourdes 100-200 μm de la syénite pourrie. De plus, la détermination des concentrations de dix TR, de l'U et du Th de deux lots d'agrégats de "donuts" de florencite a été effectuée en ICP-MS.

Quant au rhabdophane, il a été possible de réaliser seulement deux microanalyses sur des cristaux de très petite taille, d'environ 2 μm de diamètre, inclus dans un grain d'apatite altéré.

Des traversées en analyse automatique ont été effectuées sur des phosphates secondaires associées à un cristal d'allanite en voie de destruction, afin de connaître la composition chimique des phosphates qui précipitent *in situ* lors de l'altération du minéral le plus riche en TR légères de la syénite.

Après quelques généralités présentant la florencite et le rhabdophane, les analyses de ces deux minéraux seront traitées en vue d'estimer les formules structurales les plus justes possibles. Une attention particulière sera apportée aux cristaux de phosphates secondaires qui précipitent en relation directe avec l'allanite. Puis, le

fractionnement des TR et, en particulier, du Ce dans les produits d'altération sera comparé à celui de l'allanite, de l'apatite et du sphène.

1. Agrégats de "donuts" de florencite

1.1. Généralités sur la florencite

La florencite est un phosphate alumineux hydraté de TR légères. Elle forme une solution solide continue avec la goyazite, la gorceixite et la plumbogummite (MARIANO, 1989b ; BURT, 1989) du fait de l'isostructure hexagonale de ces minéraux (Mc KIE, 1962 ; LEFEBVRE et GASPARRINI, 1980 ; BURT, 1989). Ces minéraux admettent une substitution seulement partielle par le Ca car la crandallite, membre calcique du groupe, est triclinique. La formule générale de ces minéraux peut être exprimée par : $(X^{2+}_n, Y^{3+}_{1-n})Al_3(PO_4)_2(OH_{6-n}.H_2O_n)$ avec $0 \leq n \leq 1$. X^{2+} est majoritairement Ca^{2+} dans la crandallite (Cn), Ba^{2+} dans la gorceixite (Gx), Sr^{2+} dans la goyazite (Gz), Pb^{2+} dans la plumbogummite (Pg) et, Y^{3+} , l'une des trois TR légères suivantes : Ce^{3+} , La^{3+} et Nd^{3+} dans la florencite (Fc).

Les occurrences de florencite reportées dans la littérature sont nombreuses. Ce minéral se rencontre surtout dans des roches ayant subi des phases d'altération soit hydrothermales (Mc KIE, 1962 ; VAN WAMBEKE, 1971) soit pédologiques. D'après McKIE (1962), la florencite est stable jusqu'à une température de 500°C. Les cristaux de gîtes hydrothermaux sont généralement bien développés et de forme rhomboédrique tandis que ceux issus de milieux superficiels se présentent le plus souvent sous forme d'agrégats d'environ 0,1-5 mm de diamètre composés soit de cristaux de florencite, dont la taille est inférieure au micron, mélangés à divers oxydes de Ti, de Fe et d'Al (MARIANO, 1989b), soit par la coalescence de "donuts" de florencite plus ou moins purs (SAWKA et al., 1986 ; BRAUN et al., 1990). La forme la plus courante est la florencite-(Ce). Cependant, il est fréquent, dans les sols, de rencontrer de la florencite présentant des anomalies négatives en Ce importantes ($Ce/Ce^* < 0,5$) attestant du fractionnement particulier du Ce au cours de la pédogénèse. La florencite-(La) a été décrite par LEFEBVRE et GASPARRINI (1980) et SAWKA et al. (1986), la florencite-(Nd) par MILTON et BASTRON (1971).

1.2. Résultats

Des microanalyses ponctuelles et des traversées ont été effectuées sur les zones les plus homogènes et les plus riches en TR de treize agrégats composés de "donuts" de taille plus ou moins importante (1-5 μm de diamètre). Ces zones ont été repérées préalablement au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Les "donuts" sont mélangés à un argilo-plasma riche en Fe, Ti, Al et Si (**figure IV-3E**). Les analyses effectuées sur chaque agrégat sont reportées dans l'**annexe 7**. En plus des variables indiquées pour toutes les analyses, le soufre et le samarium ont également été dosés mais présentent des concentrations inférieures au seuil de détection de la microsonde. Les erreurs relatives sur les éléments dosés sont mentionnées, pour différents niveaux de concentration, dans le **tableau VI-1**.

"DONUTS" DE FLORENCITE				
au niveau de : 5000 ppm		1%	5%	10%
La	-	20	10	6
Ce	-	20	10	7
Nd	-	35	-	-
Th	50	-	-	-
Ca	-	10	-	-
Sr	-	17	-	-
Ba	-	-	10	-
P	-	-	10	3
Al	-	-	-	2
Fe	-	-	10	5
Si	-	10	-	-
Ti	-	25	-	-

Tableau VI-1 : erreurs relatives (en %) sur les éléments dosés dans les "donuts" pour différents niveaux de concentrations.

A la lecture des données de l'annexe 7, on constate (1) que la somme des variables de toutes les analyses de "donuts" bouclent autour de 80%, indiquant des matériaux poreux et/ou hydratés et (2) que, suivant les agrégats, il existe des variations importantes sur les concentrations de tous les éléments dosés. Ceci se traduit par les écarts type élevés des analyses des agrégats. D'autre part, les cations pouvant substituer les TR au sein de la florencite (Ba, Sr, Ca) sont en proportion quelquefois abondante avec une prédominance du Ba sur les autres éléments.

Le calcul de formules structurales, du type $XAl_3(PO_4)_2(OH)_6$, à partir des données brutes, sur la base de 14 (O,OH), s'avère impossible bien que la florencite ait été formellement reconnue en DRX (figure IV-4). Dans les formules structurales obtenues, beaucoup de cations, tels que l'Al, le Fe et le Si, sont en excès alors que le P est largement déficitaire. Les concentrations de P_2O_5 mesurées dans les "donuts" sont nettement inférieures à celles de la composition chimique théorique de la florencite-(Ce). Dans cette dernière, le pourcentage de P_2O_5 est de 27,7% tandis que ceux des "donuts" sont compris entre 11 et 22%. Si l'on considère que tout le P_2O_5 est contenu dans la florencite, le pourcentage en poids de ce minéral dans les agrégats analysés serait approximativement compris entre 40 et 80%.

Il faut donc trouver une réponse aux deux questions suivantes :

- peut-on connaître les phases en présence dans les "donuts" de phosphates alumineux ?
- peut-on estimer des formules structurales de florencite à partir des analyses des "donuts"?

Dans cet objectif, le traitement des données se fera en plusieurs étapes. Afin d'appréhender la distribution des éléments dosés dans les "donuts" et de visualiser les phases en mélange, l'ensemble des analyses obtenues sur les agrégats a été traité en ACP normée. Puis, faisant suite aux résultats (1) de l'analyse en DRX et (2) de l'ACP, plusieurs hypothèses seront avancées afin de permettre l'estimation la plus juste possible des formules structurales et des compositions chimiques de phases pures de phosphates alumineux.

1.2.1. Traitement en ACP

La figure VI-1 illustre les résultats de l'ACP effectuée sur les analyses de "donuts" de florencite de l'annexe 7 en présentant les projections de variables et des observations dans le plan factoriel 1-2. La matrice de corrélation linéaire, les pourcentages de variance expliquée et les coordonnées des variables sur les axes statistiques sont également reportés dans l'annexe 7.

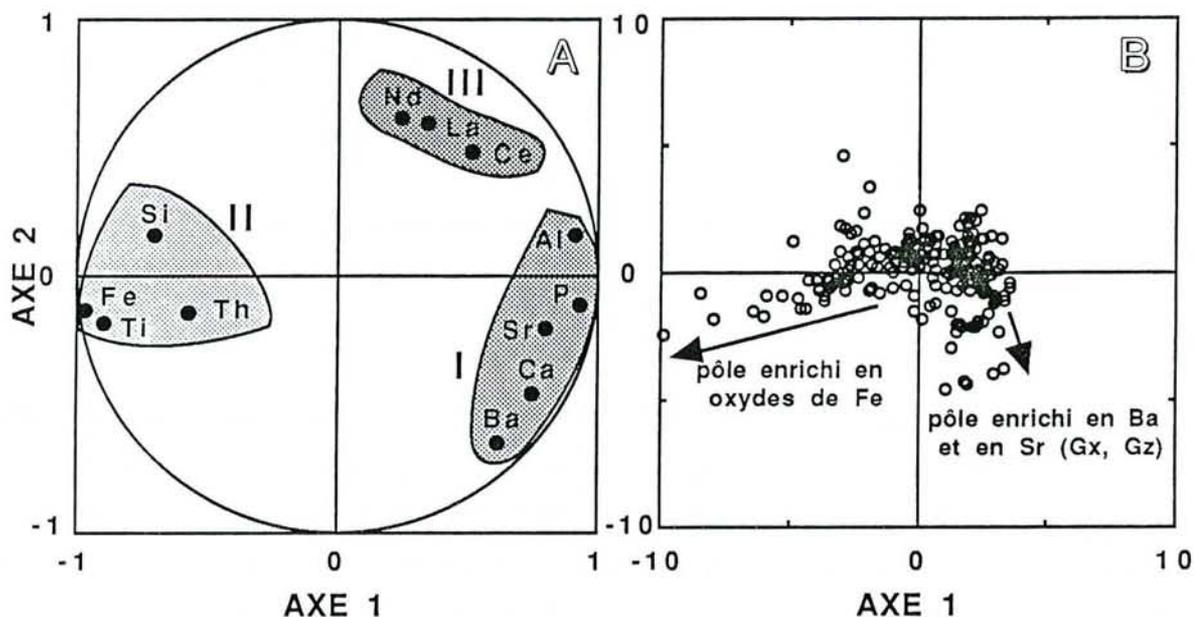


Figure VI-1 : ACP réalisée à partir de 191 analyses de "donuts" de florencite. Projection des variables (A) et projection des observations (B) dans le plan factoriel 1-2.

La matrice montre une bonne corrélation entre P, Sr, Ca, Ba et Al, d'une part, et entre Fe et Ti, d'autre part. Une anticorrelation très nette existe entre le P et le groupe d'éléments constitué du Si, du Fe et du Ti. La décomposition en vecteurs propres indique que 67% de l'information du système est contenue dans les deux premiers axes statistiques.

La projection des variables sur le disque de corrélation 1-2 montre l'individualisation des deux groupes suivants :

- groupe I : P, Al, Sr, Ca, Ba
- groupe II : Si, Fe, Ti, Th
- groupe III : La, Ce, Nd

Les groupes I et II sont associés à l'axe 1 et sont en relation inverse. Hormis le Th, les variables de ces deux groupes sont bien expliquées. Le groupe III, plutôt associé à l'axe 2, est composé des trois TR dosées. Ces dernières sont des variables mal expliquées. La projection des points d'analyses montre deux allongements en fonction de l'enrichissement en fer ou en Ba et Sr.

L'ACP montre clairement que les "donuts" sont polyphasés. Ils sont composés, d'une part, de phosphate alumineux de TR, de Ba, de Sr et de Ca, dans lequel ces éléments sont en proportion variable, et, d'autre part, d'oxydes de Fe, de Ti et d'aluminosilicates. Le Th semble associé aux oxydes mais il est difficile de définir son comportement réel car cet élément se trouve souvent en concentration inférieure au seuil de détection de la microsonde. Les TR ont également un comportement complexe. Elles sont peu corrélées avec le phosphore.

1.2.2. Estimation des formules structurales des phosphates alumineux des agrégats

L'estimation de formules structurales a été tentée à partir des moyennes des analyses des agrégats de 1 à 13 (annexe 7). Pour ces calculs, il a été tenu compte des faits suivants :

- le spectre en DRX indique que la florencite est relativement bien cristallisée et qu'elle doit répondre, par conséquent, à une formule structurale du type $(Y^{3+}_{1-n}X^{2+}_n)Al_3(PO_4)_2(OH_{6-n}.H_2O_n)$ avec $0 \leq n \leq 1$, $X^{2+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$ et $Y^{3+} = La^{3+}, Ce^{3+}, Nd^{3+}$.
- le Fe, le Si, le Ti, et le Th sont certainement mélangé à la phase phosphatée d'après les résultats de l'ACP. De plus, il semble que ces éléments forment des phases amorphes ou très mal cristallisées. En effet, le spectre en DRX (figure IV-4) ne montre pas de pic pour des phases argileuses que l'on pourrait s'attendre à rencontrer dans ces milieux d'altération latéritique, à savoir l'halloysite, la gœthite ou la gibbsite (BILONG, 1988).
- d'après la composition chimique théorique de la florencite-(Ce) [$P_2O_5 = 27,7\%$; $Al_2O_3 = 29,8\%$; $Ce_2O_3 = 32\%$; $H_2O = 10,5\%$] et si l'on suppose que tout le P_2O_5 est dans la florencite, les analyses de "donuts" présentent un excès important en Al_2O_3 .

Par conséquent, la démarche qui permet d'estimer les formules structurales sur la base de 14 (O,OH) est la suivante :

- les concentrations en FeO, TiO₂, SiO₂, ThO₂ ne sont pas prises en compte,
- la concentration en Al_2O_3 du phosphate alumineux est estimée par :

$$Al_2O_3^* = P_2O_{5mes} \cdot \frac{Al_2O_{3th}}{P_2O_{5th}}$$

avec $Al_2O_3^*$ = concentration en Al_2O_3 estimée

P_2O_{5mes} = concentration en P_2O_5 mesurée

$Al_2O_{3th}/P_2O_{5th} = 1,077$ = rapport entre les concentrations théoriques de Al_2O_3 et P_2O_5 de la florencite-(Ce),

- le pourcentage en H_2O , non dosé en microsonde électronique, est estimé sur la base de 6 OH⁻ dans la structure, bien que, pour être absolument rigoureux, il aurait fallu estimer également le pourcentage d' H_2O de la structure $(OH_{6-n}(H_2O)_n)$ afin d'obtenir l'équilibre des charges entre les cations di- et trivalents (TR et alcalinoterreux) et les anions (phosphate et hydroxyle).

Les formules structurales estimées des 13 agrégats sont indiquées dans le **tableau VI-2**. Les pourcentages respectifs de florencite (Fc) [$LREE^{3+}Al_3(PO_4)_2OH_6$], de crandallite [$Ca^{2+}Al_3(PO_4)_2(OH_5.H_2O)$], de gorceixite (Gx) [$Ba^{2+}Al_3(PO_4)_2(OH_5.H_2O)$], et de goyazite [$Sr^{2+}Al_3(PO_4)_2(OH_5.H_2O)$] sont également mentionnés sous la forme $Fc_w Cn_x Gx_y Gz_z$ avec $w+x+y+z = 100$. Pour chaque agrégat, les concentrations des éléments constitutifs du phosphate alumineux pur sont calculées. Les compositions chimiques obtenues sont présentées dans le **tableau VI-3**.

AGREGAT	formule structurale sur la base de 14 (O,OH)	F _w C _n G _x G _y G _z avec w+x+y+z = 100%
1	(La _{0,23} Ce _{0,30} Nd _{0,14} Ba _{0,17} Sr _{0,11} Ca _{0,14})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₆₂ Cn ₁₃ Gx ₁₅ Gz ₁₀
2	(La _{0,21} Ce _{0,25} Nd _{0,10} Ba _{0,29} Sr _{0,09} Ca _{0,20})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₄₈ Cn ₁₈ Gx ₂₆ Gz ₈
3	(La _{0,26} Ce _{0,28} Nd _{0,13} Ba _{0,17} Sr _{0,12} Ca _{0,14})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₆₀ Cn ₁₃ Gx ₁₆ Gz ₁₁
4	(La _{0,18} Ce _{0,31} Nd _{0,13} Ba _{0,20} Sr _{0,15} Ca _{0,15})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₅ Cn ₁₃ Gx ₁₈ Gz ₁₃
5	(La _{0,20} Ce _{0,22} Nd _{0,10} Ba _{0,30} Sr _{0,13} Ca _{0,18})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₄₆ Cn ₁₆ Gx ₂₇ Gz ₁₂
6	(La _{0,25} Ce _{0,21} Nd _{0,13} Ba _{0,22} Sr _{0,13} Ca _{0,17})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₃ Cn ₁₅ Gx ₂₀ Gz ₁₂
7	(La _{0,24} Ce _{0,32} Nd _{0,13} Ba _{0,16} Sr _{0,09} Ca _{0,12})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₆₅ Cn ₁₂ Gx ₁₅ Gz ₉
8	(La _{0,15} Ce _{0,35} Nd _{0,13} Ba _{0,26} Sr _{0,13} Ca _{0,17})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₃ Cn ₁₄ Gx ₂₂ Gz ₁₁
9	(La _{0,24} Ce _{0,32} Nd _{0,13} Ba _{0,20} Sr _{0,12} Ca _{0,16})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₉ Cn ₁₄ Gx ₁₇ Gz ₁₀
10	(La _{0,35} Ce _{0,25} Nd _{0,21} Ba _{0,16} Sr _{0,08} Ca _{0,13})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₆₉ Cn ₁₁ Gx ₁₃ Gz ₇
11	(La _{0,21} Ce _{0,29} Nd _{0,13} Ba _{0,19} Sr _{0,10} Ca _{0,16})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₈ Cn ₁₅ Gx ₁₈ Gz ₉
12	(La _{0,20} Ce _{0,33} Nd _{0,15} Ba _{0,23} Sr _{0,10} Ca _{0,15})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₅₉ Cn ₁₃ Gx ₂₀ Gz ₉
13	(La _{0,20} Ce _{0,24} Nd _{0,12} Ba _{0,15} Sr _{0,07} Ca _{0,12})Al ₃ [PO ₄] ₂ OH ₆	Fc ₆₃ Cn ₁₃ Gx ₁₇ Gz ₇

Tableau VI-2 : formules structurales estimées d'après les moyennes des analyses des treize agrégats de "donuts". La composition du phosphate alumineux est également représentée en pourcentage de chacun des membres du groupe de la crandallite avec Fc : florencite, Cn : crandallite, Gx : gorceixite, Gz : goyazite.

AGREGAT	P2O5	Al2O3	SrO	BaO	CaO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	H2O
1	28,13	30,29	2,34	5,02	1,53	7,53	9,74	4,78	10,64
2	28,17	30,34	1,93	8,86	2,24	6,70	7,99	3,15	10,62
3	28,20	30,37	2,54	5,28	1,58	8,28	8,92	4,19	10,64
4	28,09	30,26	3,06	6,09	1,65	5,85	10,09	4,29	10,62
5	28,32	30,50	2,67	9,15	1,94	6,54	7,04	3,19	10,64
6	28,42	30,61	2,75	6,55	1,89	8,00	6,85	4,23	10,69
7	28,46	30,65	1,86	4,78	1,37	7,67	10,25	4,25	10,71
8	27,46	29,57	2,68	7,71	1,84	4,70	11,25	4,33	10,46
9	27,62	29,74	2,44	6,01	1,78	7,55	10,21	4,14	10,51
10	27,11	29,20	1,68	4,63	1,40	10,91	7,81	6,85	10,41
11	28,35	30,53	2,02	5,88	1,81	6,85	9,45	4,43	10,68
12	27,64	29,77	1,98	6,74	1,68	6,48	10,39	4,81	10,51
13	30,02	32,33	1,42	4,72	1,37	6,73	8,15	4,20	11,06

Tableau VI-3 : compositions chimiques moyennes estimées des phosphates alumineux des "donuts" des agrégats 1 à 13.

Par rapport aux autres membres du groupe de la crandallite, la proportion de florencite dans le phosphate alumineux est comprise entre 50 et 70%. Toutefois certaines analyses de l'agrégat 2 présentent des pourcentages en gorceixite important (50-60%). Les agrégats 1 à 13 sont principalement composés de florencite-(Ce) hormis dans les agrégats 6 et 10 où la florencite-(La) est prédominante. Le diagramme tétraédrique Fc/Cn/Gx/Gz de la figure VI-2 montre que les points d'analyses se distribuent le long de l'arête entre les pôles florencite et gorceixite.

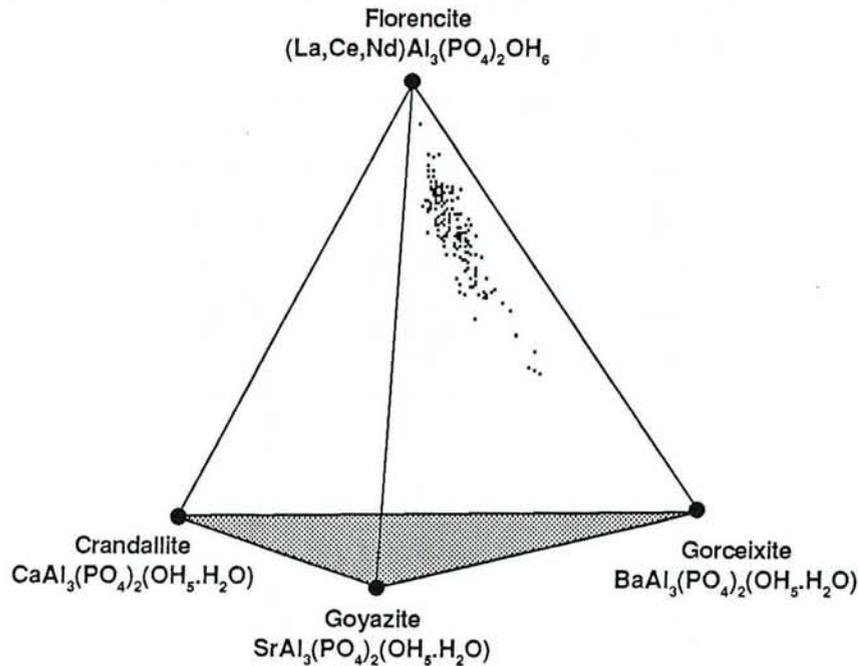


Figure VI-2 : localisation des phosphates alumineux des "donuts" dans le tétraèdre Fc-Cn-Gx-Gz.

2. Rhabdophane

2.1. Généralités

Le rhabdophane est un phosphate hydraté de TR légères de formule générale : $LREE(PO_4).nH_2O$. Ce minéral se forme le plus souvent en conditions supergènes suite à l'altération des roches par les eaux météoriques (ADAMS, 1968 ; VAN WAMBEKE, 1971 ; MARIANO, 1989a et b ; SOUBIES et al., 1990). Le Ca et le Th peuvent quelquefois remplacer les TR dans la structure du rhabdophane (SOUBIES et al., 1990). Lorsque cette substitution est importante, le minéral prend le nom de brockite $(Ca,Th,LREE)(PO_4).nH_2O$ (CLARK, 1984 ; CESBRON, 1989). Dans les sols, le rhabdophane se trouve généralement sous forme d'agrégats microcristallins et, comme la florencite, peut présenter des anomalies négatives en Ce importantes tel que l'on ait du rhabdophane-(La) (ADAMS, 1968 ; SAWKA et al., 1986).

2.2. Résultats

Le rhabdophane est très rarement rencontré dans les produits d'altération de la syénite d'Akongo. Quelques cristaux ont été observés près d'un cristal d'épidote/allanite inclus dans une hornblende (BRAUN et al., 1990) et dans les golfes de corrosion d'une apatite. C'est dans ces microdomaines que deux cristaux de rhabdophane ont été analysés. Les compositions chimiques sont reportées dans le **tableau VI-4**. Elles se distinguent de celles des "donuts" de florencite car elles contiennent très peu d' Al_2O_3 . Par contre, ce minéral contient de fortes concentrations en TR [$\sum(REE_2O_3) \approx 53,3\%$] mais également 3% de CaO. Les formules structurales sont également indiquées dans le **tableau VI-4**. Elles ont été estimées sur la base de 4(O) sans tenir compte des teneurs relativement faibles en FeO, SiO_2 , et Al_2O_3 du fait (1) de l'absence de sites tétra- et

octaédriques dans la structure du rhabdophane pouvant accueillir ces cations et (2) de la forte chance pour que les cristaux analysés, comme les donuts de florencite, ne soit pas purs.

rhabdophane	1	2
P ₂ O ₅	28,97 ± 0,58	30,10 ± 0,60
Nd ₂ O ₃	11,06 ± 1,55	9,87 ± 1,38
SiO ₂	0,22 ± 0,05	0,43 ± 0,10
Sm ₂ O ₃	0,98 ± 0,54	0,87 ± 0,48
CaO	3,01 ± 0,21	2,75 ± 0,19
Al ₂ O ₃	1,22 ± 0,12	5,04 ± 0,50
FeO	0,85 ± 0,23	0,78 ± 0,21
BaO	0,38 ± 0,12	0,48 ± 0,15
La ₂ O ₃	19,07 ± 0,76	17,54 ± 0,70
Ce ₂ O ₃	22,15 ± 1,33	22,48 ± 1,35
Σ	87,92	90,34
Σ (TR)	53,26	50,75
Ce/Ce*	0,66	0,74
(La/Nd)ch	3,32	3,43
nombre d'ions sur la base de 4 (O)		
P	1,05	1,08
Ba	0,01	0,01
Ca	0,14	0,12
La	0,30	0,27
Ce	0,35	0,35
Nd	0,17	0,15
Sm	0,01	0,01

tableau VI-4 : composition chimique et formule structurale de deux analyses de rhabdophane. Les rapports Ce/Ce et (La/Nd)ch sont également indiqués.*

3. Compositions chimiques de phosphates de TR en relation directe avec un cristal altéré d'allanite

La figure VI-3 montre la microphotographie en mode électrons rétrodiffusés du grain corrodé d'allanite et la localisation, sur celui-ci, des traversées 1 et 2, incluant des zones fraîches du cristal et leurs produits d'altération. La traversée 1 est située dans une zone de microfissures à la périphérie du grain. La traversée 2 est localisée dans le cœur corrodé du cristal qui présente des bourgeonnements de "donuts" de florencite. La distribution des concentrations des éléments constitutifs entre l'allanite et les phosphates secondaires est représentée en dessous du cliché pour chaque traversée. Les compositions des phases phosphatées et de l'allanite sont mentionnées dans l'annexe 7. Les moyennes des analyses les plus riches en P₂O₅ et du cristal frais ont été calculées. Les zones analysées du cristal d'allanite correspondent aux zones les plus riches en TR rencontrées dans ce minéral. Elles correspondent aux zones de type Z2. Les traversées 1 et 2 présentent les caractéristiques suivantes :

traversée 1 : les produits secondaires contenus dans les fissures apparaissent plus clairs que l'allanite sur la microphotographie. Ils sont plus riches en La, Ce, Nd, Fe et Al dont les teneurs sont multipliées par environ 1,5. Les concentrations en Si et en Ca diminuent brutalement (x 0,05) dans la zone de contact entre le phosphate et l'allanite. Les teneurs en Ti restent approximativement constantes le long de la traversée. Le P, dont l'allanite est dépourvue, montre des teneurs qui augmentent considérablement. Ce phosphate ne contient quasiment pas de Ba et de Sr. La composition du produit d'altération de l'allanite contenu dans les fissures est complexe. Au premier abord, on pourrait penser qu'il s'agit de florencite en regard de la concentration en Al₂O₃ élevée

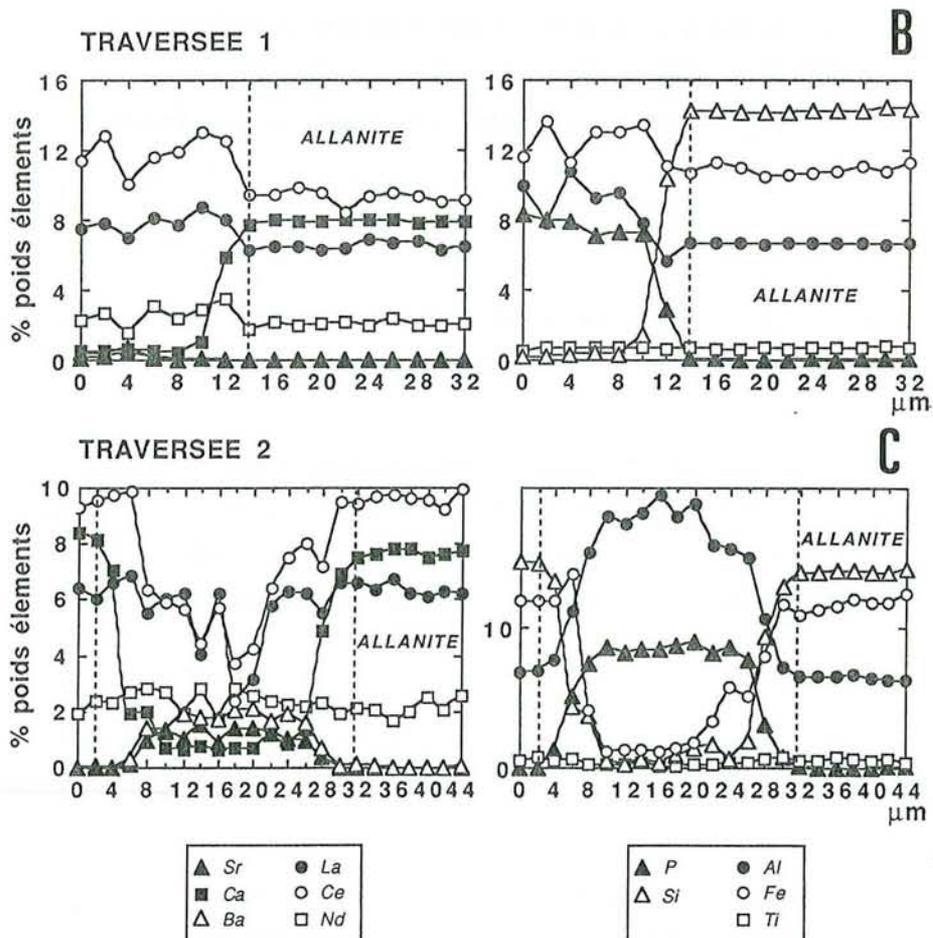
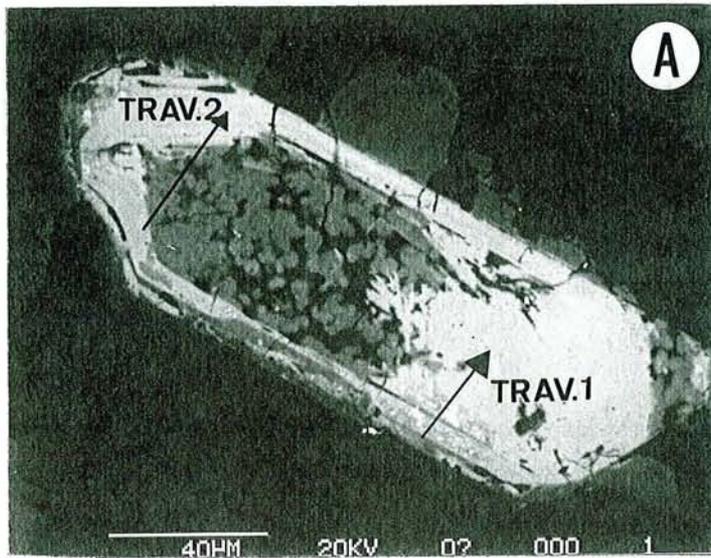
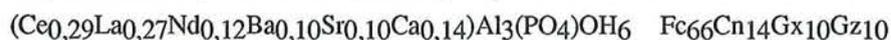


Figure VI-3 : microphotographies (MEB-électrons rétrodiffusés) d'un grain corrodé d'allanite et emplacements des traversées 1 et 2 (A), répartition des éléments dans la traversée 1 (B) et répartition des éléments dans la traversée 2 (C).

rencontrée dans ces domaines. Cependant, si l'on suppose (1) que toutes les TR sont piégées sous forme de phosphates et (2) que les produits d'altération des fissures sont composés d'une phase phosphatée et d'oxyde divers (Ti, Al, Fe..), il est possible de comparer le rapport $(\Sigma\text{LREE}_2\text{O}_3)/\text{P}_2\text{O}_5$ des phosphates fissuraux avec celui de la formule idéale de la florencite-(Ce) et du rhabdophane-(Ce). Pour les produits contenus dans les fissures, $(\Sigma\text{LREE}_2\text{O}_3)/\text{P}_2\text{O}_5$ est de 1,30. Le rapport est trop élevé pour qu'il s'agisse de florencite et trop faible pour qu'il s'agisse de rhabdophane pour lesquelles les rapports sont, au maximum, respectivement de 1,15 (florencite-(Ce)) et 2,30 (rhabdophane-(Ce)). On peut tout au plus émettre l'hypothèse de la présence dans ces zones, soit d'un mélange des deux principaux phosphates secondaires soit d'un phosphate enrichi en TR mélangé à une autre phase phosphatée ferrifère et/ou alumineuse. Il est, dans de telles conditions, très hasardeux d'essayer d'estimer des formules structurales.

traversée 2 : les phosphates secondaires, contenus dans la cavité du cristal corrodé d'allanite, apparaissent sous forme de "donuts" plus sombres que celui-ci, à la différence des produits d'altération fissuraux. Les concentrations en La, Ce et Ti baissent modérément ($\times 0,5$) tandis que celles en Ca, Si et Fe diminuent brusquement ($\times 0,02$) lorsque l'on passe de l'allanite au phosphate. Dans la phase d'altération, la teneur en Al est le double de celle de l'allanite. Le phosphate secondaire contient des teneurs en Ba et Sr de l'ordre de 1-2% en poids d'oxyde. La formule estimée à partir de la moyenne des analyses du phosphate est la suivante :



Cette formule est similaire à celles que l'on trouve pour les agrégats de donuts 1 à 13 dans lesquels de la présence de minéraux primaires n'a pas été observée.

4. Fractionnement des TR, de U et de Th dans les phosphates secondaires et comparaison avec les principaux porteurs primaires : allanite, sphène et apatite

Le fractionnement des TR dans les phosphates secondaires et les minéraux primaires a été étudié en normalisant aux chondrites CI les concentrations en TR obtenues, soit en microsonde électronique, soit en ICP-MS ou ID-MS. Il sera possible, en comparant les spectres par l'intermédiaire des rapports caractéristiques $[\text{Ce}/\text{Ce}^*, (\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}\dots]$ de connaître le fractionnement des TR des phosphates secondaires par rapport à l'allanite, à l'apatite et au sphène.

4.1. Comparaison des résultats obtenus sur la florencite, le rhabdophane et l'allanite en microsonde électronique

Les TR mesurées en microsonde électronique dans l'allanite, la florencite, et le rhabdophane regroupent La, Ce, Nd et, éventuellement, Sm. Les concentrations, prises en compte pour la représentation sous forme de spectres normalisés (figure VI-4), sont celles des moyennes des microanalyses (1) des phosphates alumineux purs des donuts de chaque agrégat et de la traversée 2 (tableau VI-3), (2) du mélange contenu dans les fissures de la traversée 1 (annexe 7), (3) du rhabdophane (tableau VI-4) et (4) des zones les plus riches en TR de l'allanite (zones Z2, annexe 6). La composition chimique des zones fraîches du cristal corrodé d'allanite analysées correspond à celle de zones Z2.

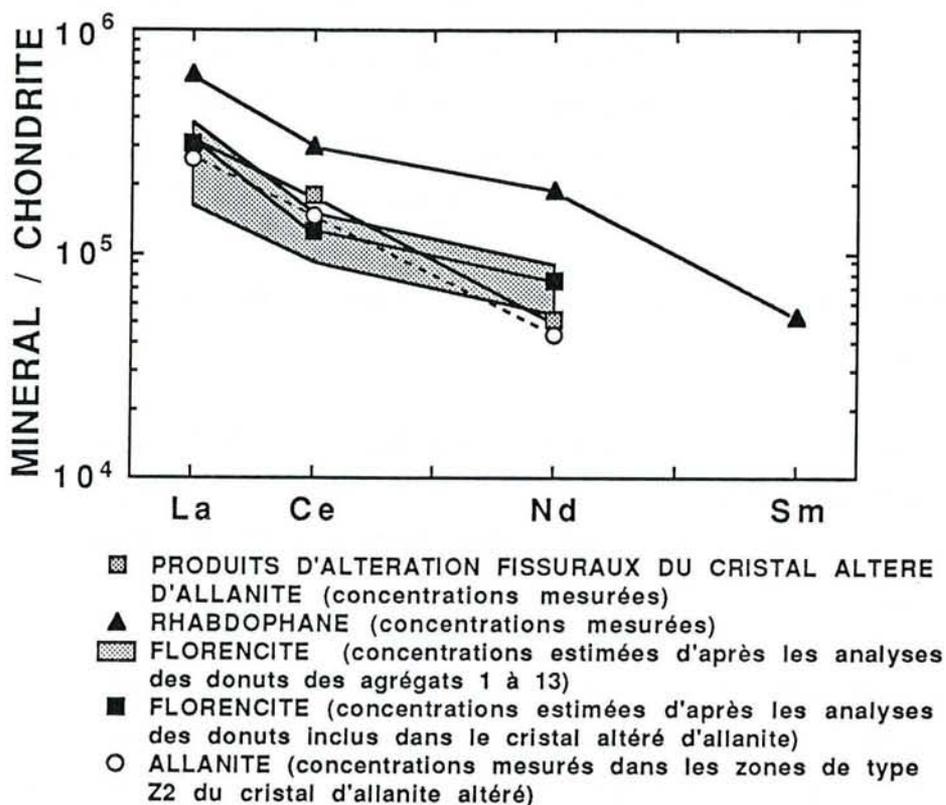


Figure VI-4 : spectres normalisés aux chondrites CI des minéraux secondaires phosphatés et de l'allanite dosés en microsonde électronique.

Les rapports Ce/Ce* ont été calculés pour l'ensemble des analyses. Ils sont reportés dans l'annexe 7 pour les agrégats de florencite et pour les traversées 1 et 2 de l'allanite corrodée et dans le tableau VI-4 pour les cristaux de rhabdophane. En fonction des erreurs relatives commises sur les trois TR (La, Ce, Nd), l'incertitude sur Ce/Ce* est d'environ 20%. Par conséquent, les rapports Ce/Ce* compris entre 0,80 et 1,20 ne seront pas considérés comme significatifs d'anomalies en Ce. Les principaux résultats sont les suivants :

- l'allanite ne présente pas d'anomalie en Ce quelque soient les zones du cristal (zones Z1 et Z2) ($0,9 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1,2$),
- l'ensemble des analyses de "donuts" des agrégats 1 à 13 présente des rapports Ce/Ce* compris entre 0,4 et 1,4 (annexe 7). Pour les analyses d'un même agrégat, il peut y avoir des variations importantes de ce rapport. La valeur moyenne de Ce/Ce* est de $0,75 \pm 0,25$. Cela signifie que, dans l'ensemble, la florencite présente une anomalie négative en Ce, mais que le Ce reste prédominant dans ce minéral [florencite-(Ce)]. Cependant, il existe des agrégats (agrégats 6 et 10, par exemple), qui montrent des analyses à anomalies négatives plus importantes ($\text{Ce}/\text{Ce}^* \approx 0,4-0,5$) et pour lesquels le La devient prédominant dans la florencite [florencite-(La)]. Au contraire, certains donuts de l'agrégat 8 présentent des anomalies positives ($\text{Ce}/\text{Ce}^* \approx 1,4$),
- les "donuts" de la cavité de l'allanite altérée présentent des anomalies négatives en Ce ($0,6 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 0,8$) plus faibles que celle de l'allanite ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 1,0$) tandis que les produits d'altération contenus dans les fissures ne montrent pas de fractionnement du Ce par rapport à l'allanite ($\text{Ce}/\text{Ce}^* \approx 1,0$),
- les cristaux de rhabdophane analysés présentent une anomalie négative en Ce significative ($\text{Ce}/\text{Ce}^* \approx 0,70$).

Le rapport $(La/Nd)_{ch}$, défini de façon similaire au rapport $(La/Yb)_{ch}$, est proposé pour calculer le degré de fractionnement des spectres partiels de la florencite, du rhabdophane et de l'allanite (**annexe 7** et **tableau VI-4**). L'allanite présente un fractionnement important ($5,3 < (La/Nd)_{ch} < 5,9$) tandis qu'il est plus faible pour les "donuts" de florencite et le rhabdophane ($2,1 < (La/Nd)_{ch} < 5$). Les produits d'altération fissuraux présentent un fractionnement équivalent à celui de l'allanite [$(La/Nd)_{ch} = 6,1$].

4.2. Comparaison des résultats obtenus sur le sphène, l'apatite, l'allanite et les agrégats de florencite en spectrométrie de masse

Les TR mesurées en ICP-MS, pour la florencite et l'allanite, et en ID-MS, pour le sphène et l'apatite, sont les suivantes : La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er et Yb. Les concentrations en TR prises en compte pour la représentation sous forme de spectres normalisés (**figure VI-5**) sont celles (1) de l'allanite, de l'apatite et du sphène et (2) d'un lot d'agrégats de "donuts" de florencite. Elles sont reportées ainsi que les rapports caractéristiques $[Ce/Ce^*, (La/Yb)_{ch}, (La/Yb)_{sy}]$ dans le **tableau VI-5**. Dans celui-ci, les concentrations en U et Th et le rapport U/Th des "donuts" sont également indiquées. Les concentrations en TR obtenues en spectrométrie de masse pour le sphène, l'apatite et l'allanite sont considérées comme des teneurs moyennes pour ces minéraux (cf chapitre V) tandis que les concentrations en TR obtenues en ICP-MS pour la florencite sont sous-estimées par rapport à celles du phosphate alumineux pur du fait que les agrégats de "donuts" représentent un mélange de phases argileuses complexes inséparables. La comparaison entre les spectres se fera en fonction des paramètres suivants $(La/Yb)_{ch}$, $(La/Yb)_{sy}$, Ce/Ce^* et Gd/Gd^* .

	Agrégats de "donuts"	Allanite	Sphène	Apatite
La	19500 ± 1000	26300 ± 1300	3144 ± 30	1659 ± 10
Ce	25000 ± 1000	37750 ± 2000	11650 ± 350	4060 ± 75
Nd	11300 ± 600	10500 ± 500	7850 ± 45	2525 ± 5
Sm	1260 ± 60	584 ± 30	1395 ± 4	395 ± 1
Eu	283 ± 14	107 ± 5	330 ± 2	86 ± 0,5
Gd	723 ± 36	584 ± 30	800 ± 3	230 ± 2
Dy	126 ± 6	58 ± 3	362 ± 6	86 ± 0,5
Er	63 ± 3	39 ± 2	117 ± 1	28 ± 0,5
Yb	31 ± 2	<10	89 ± 1	19 ± 0,1
$(La/Yb)_{ch}$	425	> 2000	24	58
$(La/Yb)_{sy}$	8	> 35	-	1,1
Ce/Ce^*	0,73	0,93	1,3	1,0
U	25 ± 1	18 ± 0,9	14 ± 0,7	2 ± 0,1
Th	2044 ± 100	661 ± 33	228 ± 11	35 ± 2
U/Th	0,01	0,03	0,06	0,06

Tableau VI-5 : concentrations en TR, en U et en Th des "donuts" de florencite, de l'allanite, de l'apatite et du sphène (analyses ICP-MS).

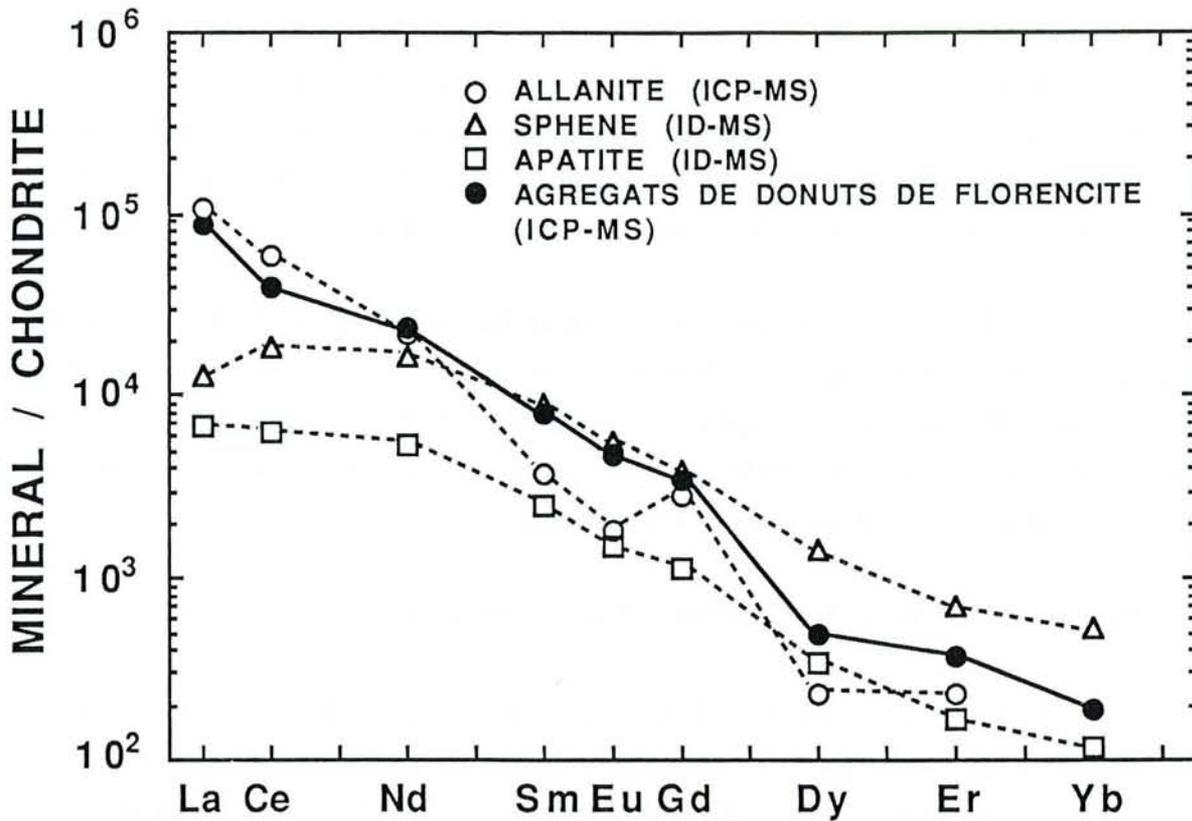


Figure VI-5 : spectres normalisés aux chondrites CI des principaux minéraux accessoires porteurs de TR et des agrégats de "donuts" composés majoritairement de florencite-(Ce).

Les "donuts" de florencite montrent une anomalie négative ($Ce/Ce^* = 0,75$) plus importante que celle des minéraux primaires. Avec un rapport $(La/Yb)_{ch}$ de 425, les phosphates secondaires sont moins enrichis en TR légères que l'allanite [$(La/Yb)_{ch} > 2000$] mais plus que l'apatite [$(La/Yb)_{ch} = 58$] et le sphène [$(La/Yb)_{ch} = 24$]. Par rapport à la syénite, la florencite montre un léger enrichissement en TR légères [$(La/Yb)_{sy} = 8$].

La concentration en U des agrégats de "donuts" est plus élevée que celle des minéraux accessoires. La teneur en Th est 3,5 fois plus forte que celle de l'allanite, ce minéral présentant la plus forte teneur en Th des phases constitutrices de la syénite. Cependant, le fractionnement de l'U et du Th, mesuré par le rapport U/Th, indique que les "donuts" piègent préférentiellement le Th à l'U.

4. Conclusion

Les "donuts" sont des microagrégats polyphasés de 1-5 μm de diamètre issus principalement de l'altération des minéraux accessoires riches en TR-U-Th : allanite, apatite et sphène. Ils sont composés d'une phase cristallisée de phosphate alumineux de TR, Ba, Ca, et Sr et de divers oxydes, hydroxydes et aluminosilicates mal cristallisés et amorphes (Ti, Fe, Al, Si, (Th)). Le phosphate alumineux est une solution solide entre florencite (50-70%), gorgeixite (20-50%), goyazite (10%) et de crandallite (10%). Dans cette phase, un des éléments chimiques constitutifs n'est pas initialement inclus dans les minéraux accessoires. Il s'agit du Ba. Le rhabdophane apparaît également sous forme d'agrégats de cristaux globuleux mais il est plus pur que les phosphates alumineux. Il est très riche en TR légères et contient un peu de Ca.

Le fractionnement du Ce dans les phosphates alumineux est complexe. Tous les cas sont représentés : de la florencite-(La) à anomalie négative prononcée ($Ce/Ce^* \approx 0,4$) en passant par la florencite-(Ce) à anomalie négative faible ($Ce/Ce^* \approx 0,7$), jusqu'à la florencite-(Ce) à anomalie positive ($Ce/Ce^* \approx 1,4$). Toutes ces phases coexistent dans la syénite pourrie. La phase la plus courante reste la florencite-(Ce) à Ce/Ce^* compris entre 0,7 et 0,9. Le rhabdophane présente une anomalie négative ($Ce/Ce^* \approx 0,7$) mais le Ce reste le cation prédominant dans ce minéral.

Par rapport à l'allanite, la florencite présente (1) un fractionnement en TR moins important [$(La/Yb)_{ch}(allanite) > (La/Yb)_{ch}(florencite)$], (2) un déficit en Ce responsable d'anomalies négatives et (3) l'absence d'anomalie en Gd. Par rapport à l'apatite et au sphène, la florencite est, hormis pour le Ce, enrichie en TR légères [$(La/Yb)_{ch}(florencite) \gg (La/Yb)_{ch}(apatite) > (La/Yb)_{ch}(sphène)$]. De plus, les "donuts" de florencite sont plus riches en Th et en U que les minéraux primaires.

III. LA CERIANITE DES VEINES BLANCHES HALLOYSITIQUES

Les concentrations des éléments dosés dans les zones polyphasées composées majoritairement de cérianite et d'halloysite d'une veine blanche de la partie médiane du saprolite sont indiquées dans l'annexe 7. Les analyses ont été effectuées à la microsonde électronique CAMEBAX MBX. Le Th, le La, le Nd et le Sm ont été également dosés mais les concentrations de ces éléments sont inférieures au seuil de détection de la microsonde. Après quelques généralités présentant la cérianite et ses occurrences dans les sols, l'ensemble des analyses sera traité en ACP afin de dégager les corrélations existant entre les éléments dosés dans ces microdomaines.

1. Généralités

La cérianite, de formule générale $(Ce^{4+}, Th)O_2$, est un minéral typiquement supergène. Ce minéral forme une solution solide complète avec la thorianite (ThO_2). Les occurrences rapportées de cérianite, généralement dans les altérations latéritiques, sont peu nombreuses (GRAHAM, 1955 ; FRONDEL et MARVIN, 1959 ; VAN WAMBEKE, 1971 ; STYLES et YOUNG, 1983 ; MARIANO, 1989a et b ; BRAUN et al, 1990). FRONDEL et MARVIN (1959) ont, les premiers, caractérisé de la cérianite associée à de la kaolinite et des oxyhydroxydes de Fe dans les produits d'altération latéritique d'une phonolite à Poços de Caldas (Brésil). Dans les milieux latéritiques, elle apparaît généralement sous forme de cristaux de très petite taille, de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, soit en mélange avec des phases secondaires phosphatées ou carbonatées vectrices de TR présentant des anomalies négatives en Ce (MARIANO, 1989b), soit seule dans des zones de lessivage intense composée d'halloysite (BRAUN et al, 1990). Sa présence, dans ces domaines, induit des anomalies positives en Ce importantes dans la roche totale ($Ce/Ce^* > 10$).

2. Résultats

La figure VI-6 illustre les résultats de l'ACP, effectuée sur les quinze analyses de l'annexe 7, en présentant les projections des variables et des observations dans le plan factoriel 1-2. La matrice de corrélation

linéaire, les pourcentages de variance expliquée et les coordonnées des variables sur les axes statistiques sont également reportés dans l'annexe 7.

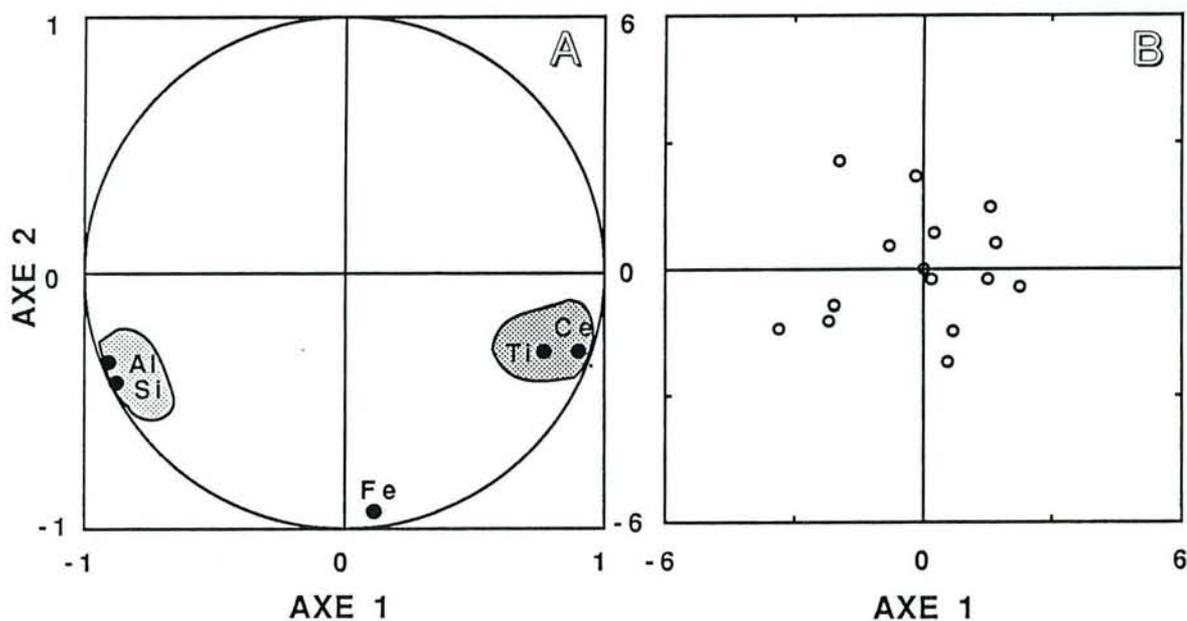


Figure VI-6 : ACP réalisée sur 15 analyses de domaines halloysitiques riches en cérianite. Projection des variables (A) et des observations (B) sur le plan factoriel 1-2.

La matrice montre une bonne corrélation entre Si et Al, d'une part, et entre Ce et Ti, d'autre part. Une anticorrelation très nette existe entre ces deux groupes d'éléments. La décomposition en vecteurs propres indique que 93% de l'information du système est contenue dans les deux premiers axes statistiques.

La projection des variables sur le disque de corrélation 1-2 montre l'opposition entre (Al, Si) et (Ce, Ti) sur l'axe 1. Le Fe varie indépendamment de toutes les autres variables.

3. Conclusion

Ces résultats montrent clairement (1) qu'il y a un mélange entre l'halloysite, représentée par le pôle (Al, Si) et la cérianite, (2) que la goëthite (observée en pétrographie), représentée par le pôle Fe, varie indépendamment des autres espèces mais (3) que, par contre, le Ti est associé à la cérianite.

INTERPRETATIONS ET CONCLUSIONS

I. INTRODUCTION

Au cours de ce mémoire, l'étude géochimique et minéralogique des TR, de l'U et du Th a été menée afin de suivre leur itinéraire lors de l'altération météorique d'une roche cristalline banale, c'est à dire sans concentration anormale en ces éléments. Un profil latéritique représentatif des profils des régions intertropicales et développé aux dépens d'une syénite a été choisi pour cette étude du fait (1) de la relative facilité d'identification et de quantification des minéraux de la roche mère et (2) du comportement contrasté des éléments chimiques libérés lors des processus d'altération chimique intense, caractéristiques de cet environnement.

Les redistributions des TR à l'échelle du profil d'Akongo, identifiées grâce aux calculs de bilans, ont été mises en relation avec le cadre géochimique global du sol latéritique dont BILONG (1988) a mis en évidence les principales caractéristiques.

L'étude pétrologique et minéralogique quantitative de la syénite permet de déterminer la distribution des lanthanides et actinides dans les minéraux primaires et d'établir un bilan de répartition des TR, de l'U et du Th dans la roche mère.

L'étude pétrologique et minéralogique du passage de la syénite fraîche au saprolite permet d'interpréter, en fonction des données acquises sur les transferts des éléments à l'échelle du profil, la distribution des TR et du Th dans les phases secondaires porteuses principales.

II. CADRE GEOCHIMIQUE DU PROFIL D'AKONGO

Le sol d'Akongo peut être décomposé en trois zones en raison des différentes pédodynamiques dont elles sont le siège (**figure VII-1**).

La *zone 1*, constituée de l'horizon nodulaire meuble, est le siège de départ de matière. Dans cet horizon, la fraction argileuse composée essentiellement de kaolinite, de gœthite et d'hématite, est prédominante (% argiles = 41%). La lixiviation des alcalins, des alcalino-terreux, du silicium et de l'aluminium et le lessivage vertical et latéral des particules argileuses provoquent des pertes importantes de matière (cf chapitre III). Le lessivage latéral serait à l'origine des horizons colluviaux argileux de bas de pente et de mi-pente. L'eau météorique qui percole à travers cette zone est acide (pH4-5), chargée en CO₂ et, probablement, en acides organiques issus de la décomposition du couvert végétal. Elle a un écoulement vertical dominant avec toutefois une composante latérale.

La *zone 2*, constituée de la pétroplinthite et de la plinthite, est un lieu d'accumulation et de redistribution du fer. Bien que regroupés dans le même ensemble pédodynamique, ces horizons présentent des caractéristiques propres comme cela a déjà été souligné dans le chapitre II. En effet, à la différence de la pétroplinthite, il y a, dans la plinthite, conservation locale (dans les taches rouges) de la structure et de la texture de la syénite et c'est également l'endroit où est la plus manifeste la paragenèse halloysite-kaolinite. De plus, la plinthite, tout du moins jusqu'au trois quarts de sa hauteur, est engorgée par la nappe phréatique pendant les saisons des pluies (de mars à juin et de septembre à mi-novembre). Les caractéristiques communes concernent les

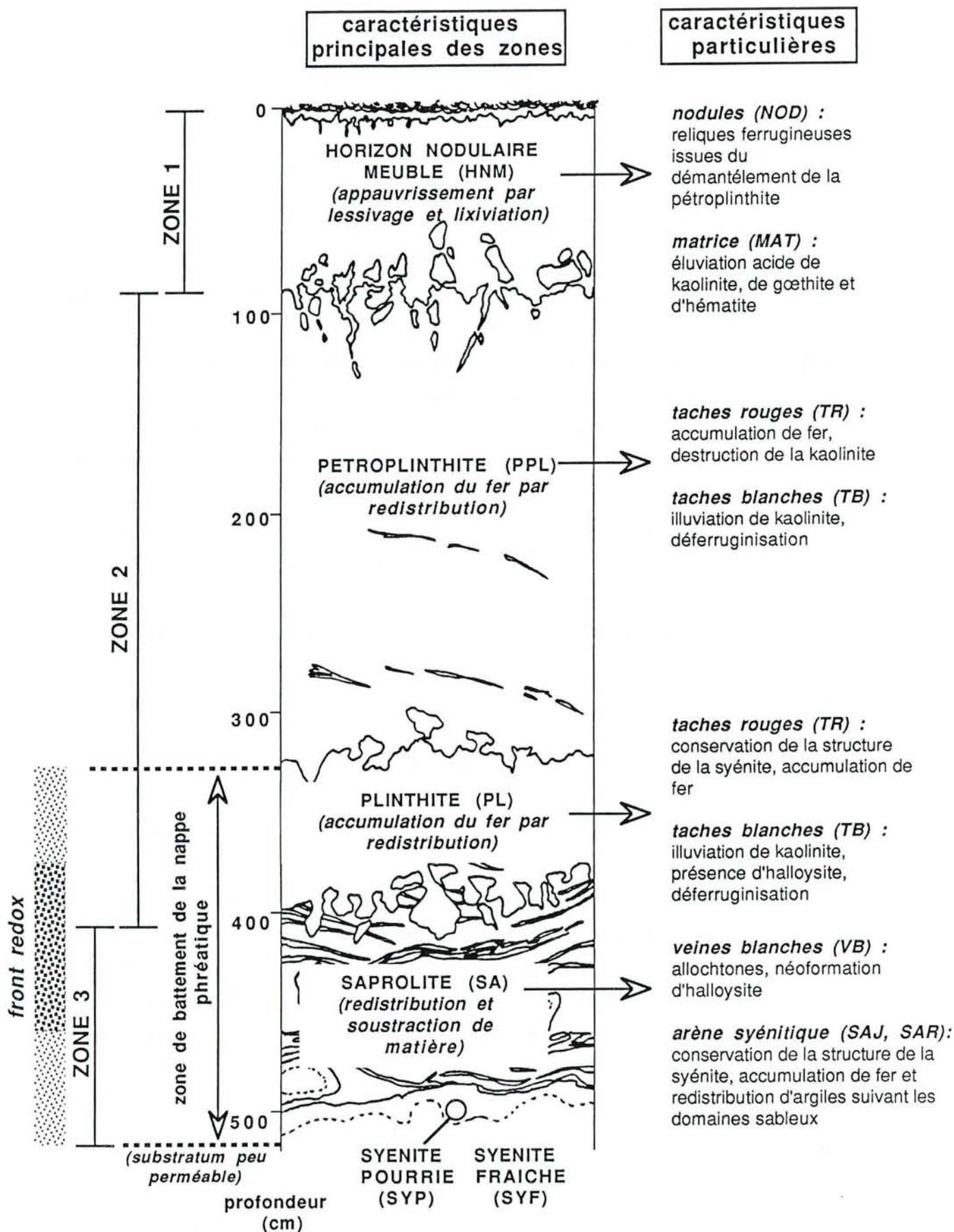


Figure VII-1 : caractéristiques pédodynamiques du profil latéritique d'Akongo d'après le travail de BILONG (1988).

mouvements du fer et l'accumulation d'argiles 1:1. Le fer s'accumule au niveau des taches rouges de ces horizons avec, corrélativement, la destruction de la kaolinite ou de l'halloysite. En effet, selon BILONG (1988), la précipitation des oxydes et oxyhydroxydes ferriques (gœthite et hématite) induit une acidification du milieu favorable à la destruction des silicates. Les taches blanches sont des domaines déferruginisés (réduction du Fe) et d'illuviation de kaolinite provenant des horizons sus-jacents. Ceci induit un tassement de leur structure les rendant peu perméables. Lors de la vidange de la nappe, le temps de résidence des solutions est certainement beaucoup plus long dans les taches blanches à structure effondrée que dans les taches rouges.

La zone 3 est constituée par le saprolite dans lequel domine la soustraction de matière liée à l'hydrolyse des minéraux primaires. Toutefois, il y a lieu, dans cette zone, de faire une distinction entre le saprolite *sensu stricto* (arène syénitique) et les veines blanches. Dans le saprolite, l'argilisation progresse à mesure que l'on s'éloigne du substratum frais : le taux d'argile passe de 6% à la base du saprolite à plus de 20% dans certains volumes situés sous l'horizon plinthitique. Outre le phénomène de néoformation, le transfert d'argile, dont témoigne la présence de cutanes, participe à cette argilisation. Enfin, comme la plinthite, le saprolite est le siège d'une nappe temporaire. Les redistributions des éléments s'effectuent au rythme du battement de la nappe phréatique qui s'installe pendant les deux saisons des pluies. Pendant les périodes d'engorgement, les conditions physico-chimiques (pH, Eh, force ionique) sont favorables (1) aux réactions de dissolution des minéraux primaires et (2) à la mobilisation, sous leur forme réduite, d'éléments sensibles aux phénomènes d'oxydo-réduction. Lors de la vidange de la nappe, le substratum syénitique peu perméable induit un écoulement latéral dominant des solutions du sol vers les bas-fonds marécageux. Les eaux ont des cheminements complexes et des temps de résidence très différents selon les domaines du saprolite. Dans l'arène syénitique, très poreuse, les solutions circulent rapidement. Cependant, elles peuvent stagner dans la syénite pourrie de la base du profil à la faveur d'ensellements du substratum peu perméable. Les veines blanches parcourant l'horizon saprolitique ont une histoire et vraisemblablement un comportement hydrodynamique différents. A l'origine, ces veines étaient des diaclases à orientation majoritairement subhorizontales agissant comme des zones de circulation des eaux de vidange de la nappe temporaire ennoyant saisonnièrement le saprolite. A la base de cet horizon, des veines blanches très poreuses remplissent encore aujourd'hui ce rôle. Plus haut, dans le saprolite, les veines blanches se sont progressivement comblées sous le double effet d'une considérable néoformation d'halloysite et du lessivage d'argile de même nature. Ce comblement progressif, facilité aussi par les phénomènes de tassement liés à la perte de la texture et de la structure de certains volumes de la plinthite sus-jacente, a modifié le comportement hydrodynamique de ces veines. Constituant initialement des lieux de passage privilégié des solutions, ces veines, lorsqu'elles sont argilisées, sont devenues, aujourd'hui, des sites où les temps de résidence des solutions sont longs. En d'autres mots, les veines blanches argilisées du centre du saprolite apparaissent aujourd'hui comme des lieux privilégiés de redistribution de matière. Elles sont, de ce fait, marquées par un certain confinement hydrique.

III. COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DU THORIUM ET DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATERITIQUE D'AKONGO

1. Mouvement et fractionnement du thorium et des terres rares à l'échelle du profil : influence des conditions pédodynamiques

1.1. Au niveau de l'horizon nodulaire meuble

Le Th est dans l'ensemble du profil, considéré comme l'élément chimique le plus immobile du fait de sa très faible solubilité en solution aqueuse (LANGMUIR et HERMANN, 1980 ; STUMM et MORGAN, 1981 ; CRAMER et NESBITT, 1983). Par définition même du bilan isothorium, nous avons fait l'hypothèse que cet élément n'était affecté par aucun phénomène de redistribution. Cependant, on ne peut exclure l'éventualité d'un transfert sous forme particulière au niveau de la matrice de l'horizon nodulaire, point de départ de perte de matière par lessivage.

Le calcul de bilan isothorium indique que la majeure partie des TR légères et des TR lourdes sont évacuées de l'horizon nodulaire meuble.

La partie restante des TR peut subsister, (1) piégée dans des minéraux porteurs, soit primaires reliques, soit secondaires et (2) adsorbés sur les surfaces chargées des argiles. En ce qui concerne le piégeage des TR par des phases secondaires, il est probable, qu'en milieu acide ($5 < \text{pH} < 7$), ce soient surtout des phosphates qui se forment (STUMM et MORGAN, 1981 ; MARIANO, 1989b). Les pH auxquels précipitent les hydroxydes et les carbonates de TR sont nettement plus élevés ($\approx \text{pH} > 8$) et peu rencontrés dans les altérations supergènes. Quant à la rétention sur les argiles, quelques travaux ont trait à l'adsorption des TR sur la kaolinite et la vermiculite. Il ressort de ces études, qu'en l'absence de ligands en solution (phosphates, carbonates, ligands organiques) l'affinité pour les surfaces croît du La au Lu (ROALDSET, 1974 ; AAGAARD, 1974) et que la sélectivité des surfaces est plus forte pour les TR^{3+} que pour les cations alcalins et alcalino-terreux (ELPRINCE et al., 1980). Lorsque les solutions contiennent des ligands organiques et minéraux, les TR légères sont préférentiellement adsorbées par rapport aux TR lourdes sur les surfaces des solides (BYRNE et KIM, 1990). Dans l'horizon nodulaire meuble ainsi que dans les horizons sous-jacents, les surfaces les plus réactives sont celles des oxydes et oxyhydroxydes de fer (gœthite et hématite). Dans ces milieux, où les solutions du sol sont acides ($\text{pH} \approx 4-5$), les charges de surface de la gœthite et de l'hématite sont globalement positives. Le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}) est environ de 6,5 pour la gœthite et de 8,5 pour l'hématite (SPOSITO, 1984). Cependant l'adsorption spécifique des TR est possible sur les groupements hydroxydes de surface (KOLARIC et KOURIM, 1961 ; SIPALO-ZULJEVIC et WOLF, 1973) comme cela a été montré pour les cations métalliques divalents tel que Cu, Pb, Zn ... (KINNIBURGH et al., 1976 ; BENJAMIN et LECKIE, 1980 ; STUMM et MORGAN, 1981 ; KINNIBURGH et JACKSON, 1981). Dans un précédent travail (BRAUN, 1987), nous avons montré que le Ce et le La ont une grande affinité pour les surfaces de gœthite et d'alumine de synthèse. Pour des concentrations en métal de $10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$, la totalité du La et du Ce est adsorbée sur les surfaces aux environs de pH4. SHOLKOVITZ (1989) a montré la grande affinité des TR pour les minéraux argileux en éluant, par des solutions de pH différents (de 1,9 à 7,8) plus ou moins complexantes et réductrices contenant de l' ^{152}Eu comme traceur

radioactif, un sédiment marin argileux (Buzzards Bay, EUA). En effet, l'analyse du percolat montre que, en fonction de la composition et du pH des éluants, une fraction importante de l'¹⁵²Eu reste fixée sur le sédiment.

L'évacuation des TR de la partie sommitale du profil par les solutions percolantes acides peut se faire sous forme de suspensions (NESBITT, 1979 ; MIDDELBURG et al., 1988 ; McLENNAN, 1989) et d'ions simples et/ou complexés (TURNER et al., 1981 ; WOOD, 1990). Selon McLENNAN (1989), la majeure partie des TR transportées en solution dans les sols l'est sous forme particulaire. Si l'on fait l'analogie entre le comportement des TR dans les eaux de rivières et les solutions du sols, il est possible d'émettre certaines hypothèses concernant l'état des TR dans les eaux qui percolent à travers le profil d'Akongo. GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) ont suggéré que le pH exerçait un contrôle important sur les concentrations des TR en solution en favorisant des concentrations plus élevées à pH acide. Pour leur interprétation, ces auteurs se basent sur l'existence d'une corrélation inverse entre le logarithme des concentrations en Nd et le pH d'eaux de rivières différentes. Cependant, ELDERFIELD et al. (1990) soulignent la difficulté existant à évaluer la proportion des TR en solution vraie et celles se trouvant associées à des colloïdes ou des particules. En effet, il est reconnu que plus les eaux de rivières sont acides, plus elles sont chargées en suspensions. La corrélation entre les concentrations en TR et le pH des eaux n'est donc valable que si le matériel en suspension est exclu. ELDERFIELD et al. (1990) montrent que, pour des eaux de rivières calcaires du nord du Yorkshire filtrées à 0,45 µm, la corrélation négative entre le pH et la concentration en Nd est encore meilleure que celle obtenue par GOLDSTEIN et JACOBSEN (1988) et reste valable pour l'ensemble des TR. ELDERFIELD et al. (1990) remarquent que plus l'eau d'une rivière est filtrée finement, plus les concentrations en TR baissent et sont enrichies en TR lourdes. Les spectres de TR de la suspension montrent un enrichissement en TR légères (ELDERFIELD et SHOLKOVITZ, 1987 ; GOLDSTEIN et JACOBSEN, 1988).

Dans l'horizon nodulaire meuble, les solutions percolantes chargées en CO₂ et en acides organiques ont aujourd'hui un pH acide (pH4-5). Les conditions pourraient y avoir été favorables, dans un premier temps, à la dispersion des particules argileuses et, dans un second temps, au lessivage de celles-ci dans le sol. En considérant les données sur la chimie des TR dans les eaux de rivières, on peut imaginer que les TR légères ont migré, dans cette partie, principalement sous l'influence du lessivage des argiles. Une très faible fraction de TR, enrichie en TR lourdes aurait pu circuler sous forme soluble (ions libres ou complexés avec des ligands organiques). Tout ceci, cependant, n'est qu'une explication basée sur des analogies avec les eaux de rivières. En fait, l'origine de l'horizon nodulaire meuble des latérites, résidu d'une altération polyphasée, mais mal comprise, est un site où il est difficile de préciser l'itinéraire tant des éléments majeurs que mineurs.

1.2. Au niveau de la pétroplinthite et de la plinthite

Dans la pétroplinthite, la distinction entre taches blanches et rouges n'a pas été effectuée. Les TR et le Th ont été dosés sur un échantillon global de cet horizon. Il est difficile pour cela de discuter de la redistribution dans les phases comme cela est possible pour la plinthite. Toutefois, les résultats du calcul isothorium montrent une continuité avec l'horizon nodulaire meuble car (1) la forme des spectres en TR normalisés à la roche mère est semblable (figure III-2) et (2), globalement, il y a appauvrissement en TR lourdes et légères (figure III-14). Dans l'état actuel de nos connaissances, la forme particulière des spectres de TR normalisés à la syénite montrant

un appauvrissement en TR intermédiaires, caractéristiques, dans le profil, de la pétroplinthite et de l'horizon nodulaire meuble, est difficilement interprétable.

Dans la plinthite, il est important de noter que les teneurs absolues en Th des taches blanches sont les mêmes que celles des taches rouges. Ceci semble signifier que cet élément n'est pas affecté, à ce niveau du profil, par des phénomènes de redistribution. En ce qui concerne les TR, il est clair que le sommet de cet horizon et les taches rouges de la base se comportent comme des zones de départ et les taches blanches de la base comme des zones d'accumulation (**figure III-14**). Si l'on se réfère à la pédodynamique d'ensemble de la plinthite, on constate que, là où il y a illuviation d'argiles et déferruginisation, les TR s'accumulent de façon absolue et que dans les zones rouges, siège d'une acidification sous l'effet de la précipitation du fer, elles sont évacuées.

1.3 Au niveau du saprolite

C'est dans cet ensemble que les bilans isovolumes comparés du Th, du Zr, et du Ti ont permis de justifier l'emploi du Th pour les calculs de bilans isoélémentaires. Le matériel allochtone remplissant les anciennes diaclases du saprolite est quasiment dépourvu de Th. Ceci est un argument supplémentaire, en plus de la similitude des concentrations dans les taches blanches et rouges de la plinthite, confirmant l'hypothèse de l'immobilité du Th dans cet environnement.

La présence de la nappe phréatique saisonnière à plusieurs effets sur le fractionnement et l'évacuation des TR dans le saprolite.

L'engorgement de cette zone conduit à la destruction des minéraux primaires et à la libération des TR sous forme trivalente aussi bien dans le banc de syénite de la base du profil que dans les boules rélictuelles. A ce stade, on peut envisager l'immobilisation des TR dans des phases secondaires porteuses (phosphates) et leur adsorption sur les minéraux du complexe adsorbant (halloysite et gœthite). Si l'on se réfère aux concentrations mesurées dans les eaux du marigot situé entre les collines syénitique (BRAUN et al., 1990), les solutions de la nappe en contact avec la phase solide devraient contenir de très faibles concentrations en TR ($\Sigma TR \approx 1-10 \mu g/l$). En effet, la similitude entre les concentrations en TR des solutions de la nappe phréatique du profil et celles des eaux du marigot doit être acceptable car les eaux stagnantes de celui-ci baignent un substratum syénitique et que les mêmes processus d'altération peuvent y être envisagés. De plus, les solutions du marigot sont enrichies en TR lourdes comparées à la syénite. Ceci va dans le sens d'une solubilisation plus grande des TR lourdes vis-à-vis des TR légères. Si l'on suppose que le pH de la nappe est de l'ordre de 6, les TR devraient se trouver majoritairement sous forme d'ions libres et/ou de complexes sulfatés d'après les modèles de distribution des espèces proposés par TURNER et al. (1981) et WOOD (1990). Cependant, une proportion non négligeable (15%) des TR les plus lourdes pourraient être sous forme de complexes carbonatés.

La vidange de la nappe induit une dynamique de l'eau contrastée dans les différents domaines du saprolite et le retour des conditions oxydantes. Le temps de résidence des solutions est beaucoup plus long dans les veines blanches et la roche pourrie de la base du profil que dans l'arène syénitique.

Au niveau de l'arène syénitique, les TR, surtout les lourdes, sont évacuées et redistribuées dans les zones sous-jacentes.

Au niveau des veines blanches les plus colmatées de la partie médiane du saprolite, le confinement des solutions couplé à l'augmentation de la fugacité en O₂, lorsque l'arène est vidée de son eau, favorise l'oxydation

du Ce^{3+} et l'immobilisation de celui-ci *in situ*. Le fait que le Ce précipite dans les veines blanches a été discuté par BRAUN et al. (1990) et témoigne de la circulation des terres rares en solution.

Au niveau de la base du saprolite, englobant veines blanches moins colmatées et roche pourrie, les solutions deviennent de plus en plus confinées au fur et à mesure que la nappe baisse. Elles peuvent être sursaturées vis-à-vis des sels phosphatés de TR légères et conduire à la néoformation de phases secondaires dans lesquelles la signature des eaux ayant percolées dans le saprolite peut se retrouver comme le confirme les études minéralogiques par la présence, dans les phases néoformées, d'anomalies négatives en Ce. A ce niveau, les TR lourdes sont évacuées.

2. Contribution au stock d'uranium, de thorium et de terres rares des minéraux de la syénite : influence de la paragenèse des minéraux accessoires

La distribution du Th dans les minéraux de la syénite est contrôlée, au moins, à 50% par les phases accessoires (allanite, épidote, sphène, apatite). L'augite ægyrinique contient peu de Th (≈ 3 ppm), mais elle est en proportion importante, ce qui la fait participer à environ 10-15% du stock. Le déficit, de l'ordre de 30%, en Th du stock peut s'expliquer (1) par les erreurs sur les dosages ou (2) par la présence d'une ou plusieurs phases porteuses de Th telles que la thorite, minéral observé par EDIMO (1985) dans des échantillons de syénite d'Akongo à anomalie radiométrique, ou encore le xénotime.

Trois des phases accessoires de la syénite présentent un enrichissement considérable en TR et surtout en TR légères. Il s'agit de l'allanite [$\approx 0,10\%$ en poids de la syénite ; $\Sigma(La+Ce+Nd) \approx 7,5\%$], du sphène [$\approx 0,13\%$ en poids de la syénite ; entre 0,5% et 3% de $\Sigma(La+Ce+Nd)$] et de l'apatite [$\approx 1\%$ en poids de la syénite ; $\Sigma(La+Ce+Nd) \approx 0,6\%$]. L'épidote contient également des teneurs importantes en TR légères [$\approx 0,9\%$ en poids de la syénite ; $\Sigma(La+Ce+Nd) \approx 0,2\%$]. Habituellement, le zircon est considéré comme un porteur potentiel de TR lourdes. Les concentrations en TR lourdes du zircon varient généralement de quelques centaines à quelques milliers de ppm. Celui de la syénite d'Akongo montre un spectre de TR enrichi en TR lourdes et en Ce, mais ces teneurs globales restent faibles ($\Sigma TR \approx 50-100$ ppm). De plus, il est le minéral le moins abondant de la roche (0,01-0,03%).

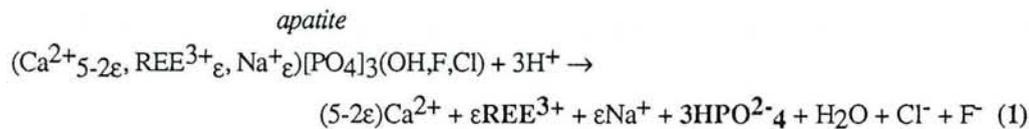
Il est clair que la distribution des TR dans la syénite est fortement contrôlée par les minéraux accessoires comme dans la plupart des roches ignées banales (FOURCADE et ALLEGRE, 1981 ; EXLEY, 1980 ; GROMET et SILVER, 1983 ; HENDERSON, 1984 ; SAWKA et al., 1984 ; SCHALTEGGER et KRAHENBHUL, 1990). Hormis pour l'Eu, dont environ 30% du stock est contrôlé par les feldspaths alcalins, la distribution des autres TR légères et du Gd est principalement gouvernée par l'allanite, l'épidote, l'apatite et le sphène (au moins 70%). L'augite ægyrinique jouerait un rôle important en concentrant 20% des TR légères. La magnétite et le zircon sont les deux phases les moins impliquées dans la distribution des TR. Quelque soit la TR envisagée, la somme des contributions de chaque minéral dosé est inférieure à la concentration totale de la syénite. Pour le La, le Ce, le Nd, le Sm, l'Eu et le Gd le déficit est de l'ordre de 10 à 25%. Pour les TR les plus lourdes (Dy, Er et Yb), le déficit augmente de 40 pour le Dy à 60% pour l'Yb. Ce déficit en TR pourrait provenir (1) de l'incertitude sur les mesures des concentrations aussi bien sur les minéraux que sur la roche totale (2) du stock contenu dans l'actinote et la biotite. Pour les TR lourdes, le déficit est trop important pour que l'on n'implique pas la participation d'une phase supplémentaire vectrice, principalement de TR lourdes, tel que le xénotime. Une très

faible quantité de ce minéral ($\approx 0,0004\%$) serait suffisante pour combler le déficit en TR les plus lourdes mais aussi en Th.

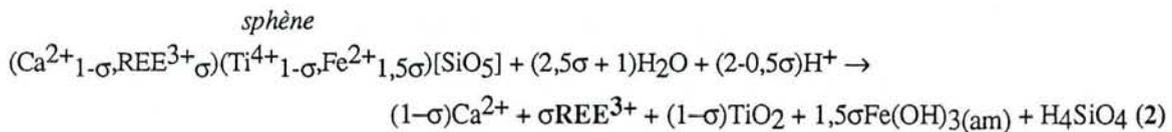
3. Libération de l'uranium, du thorium et terres rares dans le profil : influence de l'altérabilité relative des phases primaires

Comme les analyses en traces de fission et les dosages sur grains séparés l'ont montré, l'U est essentiellement piégé dans le clinopyroxène. La destruction de celui-ci dès les premiers stades d'altération saproлитique libérerait l'U qui serait évacué en solution sous forme d'ions uranyle (UO_2^{2+})

Les principaux minéraux accessoires porteurs de TR de la syénite d'Akongo (allanite, épidote, sphène, apatite) sont instables en conditions supergènes. La métamictisation pourrait être un accélérateur des processus de destruction des phases accessoires. D'après les observations pétrographiques, la séquence d'altération de ces minéraux, du plus au moins altérable, est la suivante : apatite-allanite-épidote-sphène. Ils sont tous détruits dans l'arène syénitique. Les réactions de dissolution des phases accessoires peuvent s'écrire de la façon suivante :

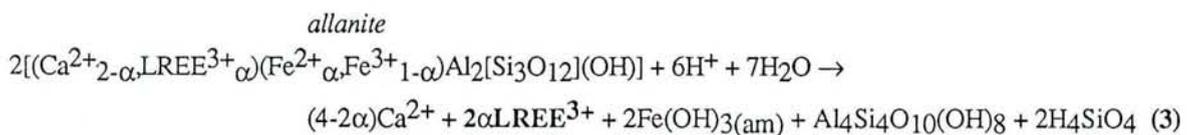


avec $\varepsilon \approx 0,02$



anatase

avec $0,005 < \sigma < 0,05$



kaolinite

avec α compris entre 0 (pôle épidote) et 0,8 (pôle allanite)

Du fait de l'association, très fréquente dans la syénite, de l'allanite, de l'apatite et du sphène, la dissolution concomitante de ces minéraux libère ensemble les terres rares, le phosphore, le strontium et le calcium. D'après les données acquises sur les fractions pondérales des minéraux de la syénite, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle les réactions d'hydrolyse (1), (2) et (3) provoquent la libération d'au moins 70% des TR légères de la syénite. Il semble que les 30% restants, contenus dans les phases majeures (en particulier l'augite, l'actinote et, dans une moindre mesure le microcline pour l'Eu) soient libérés de façon plus progressive. En ce qui concerne les TR lourdes, étant donné que le zircon, dans la syénite, ne participe que très peu au stock de ces éléments, la présence d'une ou plusieurs autres phases les concentrant est à envisager. Il peut s'agir de

xénotime [(Y,HREE)PO₄]. Cette phase est considérée comme très résistante aux processus d'altération (LINDSAY et al., 1989). Toutefois, on peut prétendre que 50%, environ, des TR lourdes sont libérées suite à la dissolution du sphène et de l'apatite.

Si les minéraux accessoires contiennent du Th, on peut émettre l'hypothèse que celui-ci précipite *in situ* sous forme de thorianite (ThO₂) lors de leur dissolution.

4. Mode de formation des minéraux secondaires porteurs de terres rares : influence du confinement des solutions sur la précipitation des phosphates secondaires et de la cérianite

Afin de mieux comprendre le fractionnement des TR dans les phosphates secondaires de TR légères (florencite et rhabdophane) et la cérianite, il convient de faire un bref rappel des résultats précédemment acquis (1) sur la redistribution des TR au sein du profil d'Akongo et (2) sur la dynamique de l'écoulement et le temps de résidence des solutions du sols. Dans le saprolite, les agrégats de "donuts" de florencite et les cristaux de rhabdophane ont été sélectionnés dans la syénite pourrie de la partie basale et la cérianite dans les veines blanches halloysitiques de la partie médiane. Ces deux domaines sont des zones d'accumulation. Dans la syénite pourrie, c'est l'ensemble des TR légères qui s'accumulent de manière absolue tandis que les veines blanches montrent des gains considérables surtout en Ce. Si l'on veut expliquer la formation des minéraux secondaires et l'allure des spectres de TR dans ces zones, il sera donc nécessaire d'envisager la participation de TR provenant d'autres domaines du sol et transportées par les solutions sous forme soluble.

4.1. Précipitation de cérianite au niveau des veines blanches les plus colmatées de la partie médiane du saprolite

La précipitation de la cérianite résulte de l'oxydation du Ce³⁺ en Ce⁴⁺ lorsque la nappe se retire du saprolite. On peut imaginer que les eaux retenues dans les veines et dans certains domaines de l'arène deviennent de plus en plus confinées et qu'en conjugant l'augmentation du pH et du Eh, le cérium contenu dans les solutions du sols est oxydé au niveau des veines halloysitiques selon la réaction suivante (cf BRAUN et al., 1990 ; annexe 2):

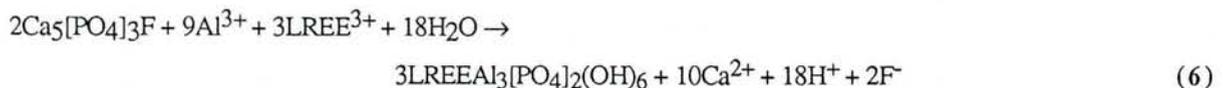
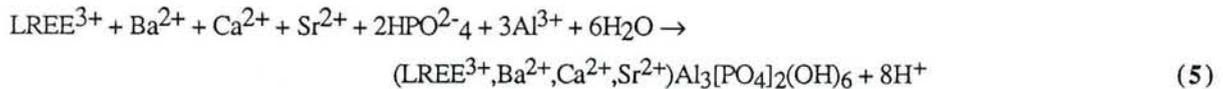


Cette réaction est plus sensible aux élévations de pH que de Eh (BROOKINS, 1983 ; DE BAAR et al., 1988). ELDERFIELD (1990) montre que, dans les rivières, plus le pH est basique plus l'anomalie négative en Ce est importante ce qui prouve une immobilisation du Ce sous forme tétravalente à un moment donné de son itinéraire supergène.

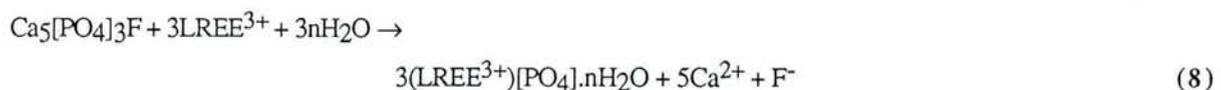
4.2. Précipitation de florencite et de rhabdophane au niveau de la syénite pourrie

Dans la syénite pourrie, il y a simultanément dissolution des minéraux accessoires et apport de TR et d'autres cations au comportement similaire (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ..) par les solutions du sol. On peut penser que les solutions, devenant de plus en plus confinées lors de la vidange de la nappe, sont saturées vis-à-vis des phosphates et que ceux-ci précipitent dans les vides laissés par la dissolution des minéraux accessoires porteurs de TR ou bien germer aux dépens de l'apatite comme cela a été envisagé par JONASSON et al. (1985) et ELDERFIELD et al. (1981). SAWKA et al. (1986) et MARIANO (1989b) ont montré que, dans les sols, les phases phosphatées secondaires vectrices de TR, que ce soit la florencite ou le rhabdophane, peuvent présenter des anomalies négatives en Ce. Si l'on suppose que les phosphates de TR à anomalie négative en Ce, précipitent à partir des solutions du sol débarrassées complètement ou partiellement de Ce, il est possible d'envisager les deux voies suivantes pour expliquer la formation de florencite et de rhabdophane :

1- le milieu est riche en Al^{3+} : la florencite précipite. L'anomalie négative en Ce plus ou moins importante rencontrée dans les "donuts" dépend de la contribution des solutions du sols débarrassées partiellement ou complètement du Ce au niveau des veines blanches et de l'arène syénitique du sommet du saprolite. Les TR, le Ba, le Sr et le Ca sont des éléments ayant une grande affinité pour PO_4^{3-} . Dans la syénite celui-ci n'est contenu que dans l'apatite. Les TR proviennent surtout de la dissolution de l'allanite, du sphène et de l'apatite. Le Ca et l'Al peuvent être fournis par la destruction de l'allanite, de l'amphibole et de l'augite. Le Sr peut provenir de l'apatite et/ou des plagioclases (albite). Le Ba peut provenir de la dissolution des feldspaths potassiques (microcline). Selon que l'on envisage (1) la précipitation de la florencite à partir des éléments en solution ou bien (2) que l'apatite sert de substrat pour les réactions de précipitation (JONASSON et al., 1985 ; BRAUN et al., 1990), la formation de la florencite peut s'écrire :



2- le milieu est pauvre en Al^{3+} : le rhabdophane, avec ou sans anomalie négative en Ce, peut précipiter dans des microsites tels que la porosité des cristaux altérés d'apatite selon les réactions suivantes :



5. Relation entre le fractionnement des terres rares dans les différents domaines du saprolite et de la plinthite et celui des minéraux porteurs secondaires et primaires reliques.

Le fractionnement des terres rares dans un sol développé sur une roche mère cristalline est conditionné en grande partie par l'altérabilité relative des phases accessoires (BRAUN et al., 1990). En effet, si les minéraux primaires contrôlant le stock de TR sont tous détruits dès les premiers stades de l'altération, il est permis de penser que les TR auront un comportement directement influencé par les conditions pédogénétiques. Si, au contraire, le stock de TR est contrôlé par des minéraux accessoires qui résistent à l'altération supergène comme, par exemple, la monazite, le xénotime et, éventuellement, le zircon (LINSAY et al., 1989 ; ALLEN et HAJEK, 1989 ; MILNES et FITZPATRICK, 1989), le fractionnement des TR sera d'autant plus influencé par ces phases qu'elles s'accumuleront de façon relative dans les horizons les plus évolués des profils (NESBITT, 1979). Toutefois, ces phases, considérées comme habituellement résistantes, peuvent subir une altération poussée due à une fragilisation du réseau cristallin favorisée par les processus de métamictisation. L'intensité de la destruction du réseau par les phénomènes de métamictisation augmente en fonction de la teneur en U-Th et du temps. Le **tableau VII-1** résume, pour un échantillon de sol développé sur roche cristalline, les différents types de contributions des phases minérales au fractionnement global que l'on peut rencontrer, combinées dans des proportions très variables. Ces contributions sont directement influencées par les paragenèses en minéraux accessoires et, certainement, le type de pédogénèse.

Dans le profil d'Akongo, la majorité des TR légères et une fraction importante des TR lourdes sont libérées dès les premières phases d'altération de la syénite et sont partiellement piégées sous forme de phosphates ou d'oxyde, en ce qui concerne le Ce. La **figure VII-2** met en relation le comportement des TR à l'échelle du profil et la minéralogie des principales phases secondaires porteuses reconnues dans le saprolite et dans la base de la plinthite.

Il est possible de regrouper les différents domaines du saprolite et de la plinthite en fonction de l'allure de leur spectre de TR normalisé à la syénite, comme nous l'avons vu au chapitre III.

Ainsi, les spectres du saprolite *sensu stricto* (syénite pourrie, saprolite jaune et rouge) et des veines blanches très poreuses de la base du saprolite sont tout à fait similaires avec enrichissement en TR légères et appauvrissement en TR lourdes comparés à la syénite (**figure III-2A et III-3A**). Il est probable que ce soit la précipitation, dans ces zones, de phosphates secondaires de TR légères (florencite et rhabdophane) qui induisent ce fractionnement.

Les spectres des veines blanches colmatées de la partie médiane sont particuliers avec la présence des anomalies positives en Ce ($2 < Ce/Ce^* < 20$) (**figure III-3B**) dues à la présence de cérianite.

Les spectres des veines blanches colmatées du sommet du saprolite sont à rapprocher de ceux des taches blanches de la base de la plinthite avec leur enrichissement aussi bien en TR légères que lourdes (**figure III-3C**). L'enrichissement en TR lourdes de ces spectres n'est pas imputable au zircon. En effet, bien qu'il soit enrichi en TR lourdes comparé à la syénite, des calculs ont montré qu'il ne contribuait que dans une proportion négligeable au stock de TR les plus lourdes même pour les horizons où l'altération est la plus poussée (horizon nodulaire meuble). Les pourcentages de zircon estimés en supposant que tout l'Yb est dans le minéral sont de 15

CONTRIBUTION 1		
	principaux minéraux	influence sur le fractionnement des TR en fonction de leur abondance
minéraux primaires résiduels parmi les plus communs et les plus résistants	<i>minéraux majeurs :</i> feldspath potassique	possible sur le fractionnement de l'Eu
	<i>minéraux accessoires :</i> zircon (Zr,Hf,HREE)SiO ₄ xénotime (Y,HREE)PO ₄ monazite (LREE,Th)PO ₄ ...	variable pour les TR lourdes forte pour les TR lourdes forte pour les TR légères
CONTRIBUTION 2		
minéraux secondaires porteurs de TR rencontré dans les sols et dont la formation dépend du pH, du Eh et de l'activité en ligands tels que CO ₃ ²⁻ et PO ₄ ³⁻	<i>carbonates :</i> bastnaesite LREE(CO ₃)F lanthanite LREE ₂ (CO ₃) ₃ .8H ₂ O	forte pour les TR légères forte pour les TR légères
	<i>phosphates :</i> florencite LREEAl ₃ (PO ₄) ₂ OH ₆ rhabdophane (LREE)PO ₄ .nH ₂ O churchite (Y,HREE)PO ₄ .nH ₂ O	forte pour les TR légères forte pour les TR légères forte pour les TR lourdes
	<i>oxyde :</i> cérianite CeO ₂ ...	forte pour le Ce
CONTRIBUTION 3		
adsorption ou incorporation par les phases d'altération les plus fréquentes (argiles 2:1 et 1:1, oxydes et oxyhydroxydes de Fe, d'Al, de Ti, de Mn, ..., matière organique humifiée...)	<i>adsorption spécifique :</i> sur les surfaces d'oxydes et d'oxyhydroxyde	l'influence de ces phases sur le fractionnement des TR dans les sols est très mal connue.
	<i>adsorption sélective :</i> sur les surfaces des aluminosilicates	
	<i>incorporation : ?</i>	

Tableau VII-1 : contributions possibles au stock de TR d'un échantillon de sol développé sur une roche cristalline. Suivant l'altérabilité des minéraux accessoires qui, en général, contrôlent le stock des TR, les spectres de TR des sols pourront (1) conserver la signature de la roche mère (ex : roche où la monazite est le principal porteur de TR) ou bien (2) acquérir des signatures particulières dues aux fractionnements apparaissant dans les sols (ex : enrichissement en TR légères, anomalies positives en Ce). Il est évident que tous les cas de figures intermédiaires sont possibles.

Dans l'ensemble du profil, le Th est supposé immobile lors de la pédogénèse (accumulation proportionnelle au degré d'altération)

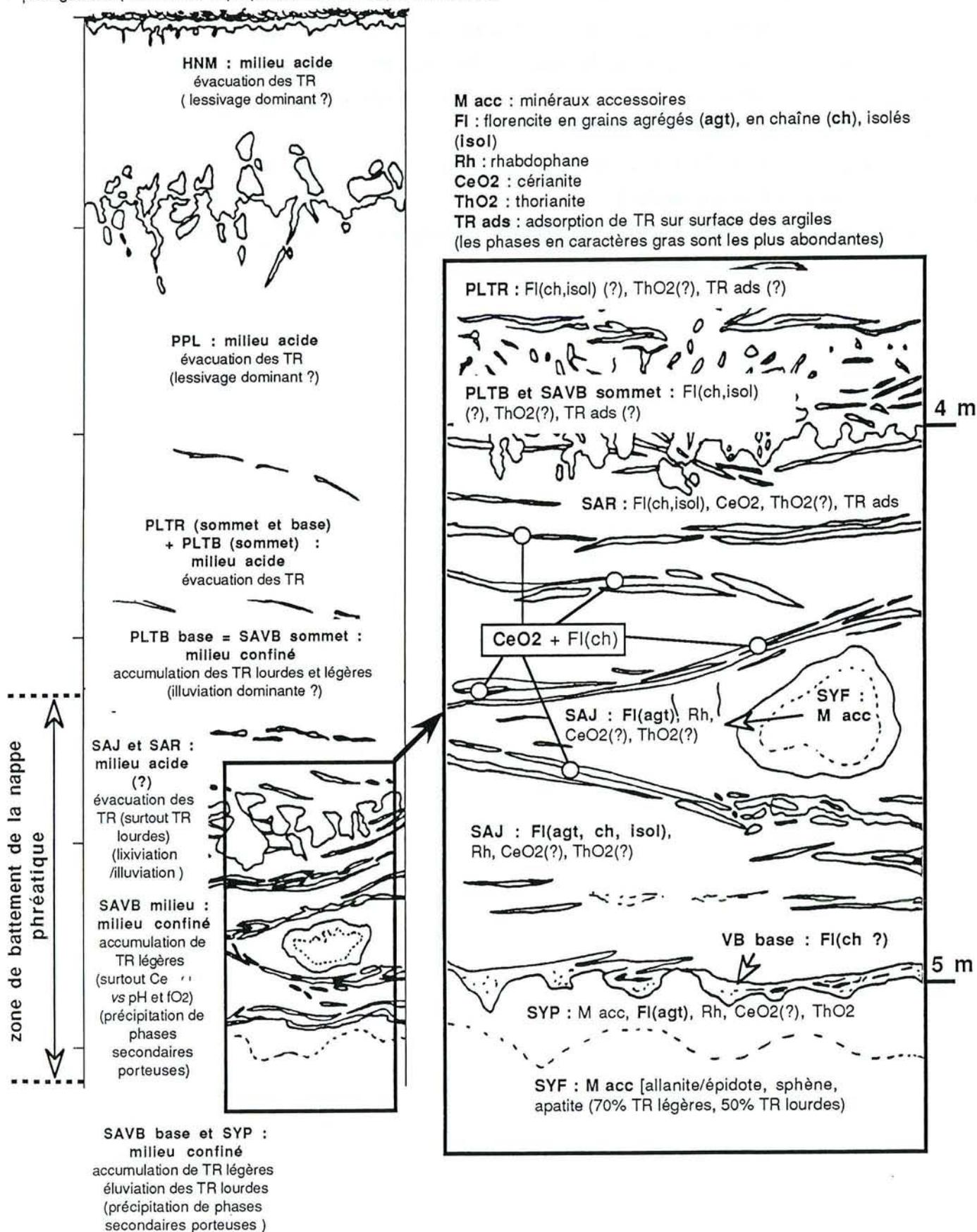


Figure VII-2 : comportement des terres rares et du thotium dans le profil latéritique d'Akongo d'après l'étude géochimique de l'ensemble du profil et l'étude minéralogique du passage roche mère-saprolite (arène et veines blanches halloysitiques).

à 40 fois plus grands que ceux estimés en supposant que tout le Zr de l'échantillon est dans le zircon. Le fractionnement des TR lourdes est, par conséquent, très mal expliqués dans ces domaines.

Pour tenter d'élucider de façon encore plus précise les fractionnements des TR dans le profil d'Akongo, originaux pour certains éléments tel que le Ce, il convient de continuer les recherches sur :

- les porteurs de TR lourdes primaires et secondaires,
- les processus d'adsorption des TR sur les minéraux secondaires communs en milieu latéritique tel que les oxydes et oxyhydroxydes de fer et les argiles 1:1.
- le fractionnement des TR dans les solutions du sols et leur forme de transport : soluble ou particulaire.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- AAGAARD P. (1974) Rare earth element adsorption on clay minerals. *Bull. Group. Franç. Argiles* **26**, 193-199.
- ADAMS J. W. (1968) Rhabdophane from a rare earth occurrence, Valley County, Idaho. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* **600-B**, B48-B51.
- ADAMS J. W. (1969) Distribution of lanthanides in minerals. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* **650-C**, C38-C44.
- ALDERTON D. H. M., PEARCE J. A. & POTSS P. J. (1980) Rare earth element mobility during granite alteration : evidence from South-West England. *Earth Planet. Sci. Lett.* **49**, 149-165.
- ALLEN B. L. & HAJEK B. F. (1989) Minerals occurrence in soil environments. In *Minerals in soil environments, 2^o édition*. (éd. DIXON J. B. & WEED S. B.) chap 5, 199-278.
- BALASHOV Y. A., RONOVA A. B., MIGDISOV A. A. & TURANSKAYA N. V. (1964) The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochem. Int.* **10**, 951-969.
- BENJAMIN M. M. & LECKIE J. O. (1981) Multi-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 209-221.
- BESSELES B. (1977) Géologie de l'Afrique. Le Craton Ouest Africain. *Mém. BRGM*, France, **88**, 403p.
- BILONG P. (1988) Génèse et développement des sols ferrallitiques sur syénite alcaline potassique en milieu forestier du centre-sud Cameroun. Comparaison avec les sols ferrallitiques développés sur roches basiques. Thèse Doct. ès Sci., Univ. de Yaoundé, Cameroun.
- BOCQUIER G., MULLER J. P. & BOULANGE B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation. In *Livre jubilaire de l'Association Française pour l'Etude du Sol* (éd. A.F.E.S.), 123-138.
- BONNOT-COURTOIS C. (1981) Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thèse Doct. ès Sci., Univ. d'Orsay, Paris.
- BOULANGE B, MULLER J. P. & SIGOLO J. B. (1990) Behavior of the rare earth elements in a lateritic bauxite from syenite (Brazil). (Abs), *Chem. Geol.* **84**, 352-353.
- BRAUN J. J. (1987) Adsorption comparée du cérium et du lanthane sur de la goëthite (αFeOOH) et de l'alumine (Al_2O_3). D. E. A. de Pédologie. Univ. Nancy.
- BRAUN J. J., PAGEL M., MULLER J. P., BILONG P., MICHARD A. & GUILLET B. (1990) Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597-605.
- BROOKINS D. G. (1983) Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure. *Geochem. J.* **17**, 223-229.
- BROOKINS D. G. (1984) *Geochemical aspects of radioactive waste disposal*. Springer Verlag, Berlin, 345p.
- BROOKINS D. G. (1986) Natural analogues for radwaste disposal : elemental migration in igneous contact zones. *Chem. Geol.* **55**, 337-344.
- BROOKINS D. G. (1989) Aqueous chemistry of rare earth elements. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy* (éd. Lipin B. R. & McKay G. A.) **21**, 201-223.
- BURT D. M. (1989) Compositional and phase relations among rare earth element minerals. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy* (éd. Lipin B. R. & McKay G. A.) **21**, 259-302.
- BYRNE R. H. & KIM K. -H. (1990) Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2645-2656.
- CAMPBELL F. A. & ETHIER V. G. (1984) Composition of allanite in the footwall of the Sullivan orebody, British Columbia. *Canadian Mineral.* **22**, 507-511.
- CANTRELL K. J. & BYRNE R. H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597-605.
- CARPENTER J. H. & GRANT V. E. (1967) Concentration and state of cerium in coastal waters. *J. Mar. Res.* **25**, 228-238.
- CATHELINEAU M. & VERGNEAUD M. (1989) U-Th-REE mobility and diffusion in granitic environments during alteration of accessory minerals and U-ores : a geochemical analogue to radioactive waste disposal. In *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **127**, 941-947.

- CESBRON F. P. (1989) Mineralogy of the rare earth elements. In *Lanthanides, Tantalum and Niobium*. (éd. MOLLER P, CERNY P. & SAUPE F.) Springer Verlag, Berlin, 3-26.
- CHAROY B. (1986) The genesis of the Cornubian Batholith (South-West England) : the example of the Carnmenellis Pluton. *J. Petrol.* **27**, 571-604.
- CHAYES F. (1956) *Petrographic modal analysis*. WILEY J. & Sons, New York. 528p
- CHESNER C. A. & ETTLINGER A. D. (1989) Composition of volcanic allanite from the Toba Tuffs, Sumatra, Indonesia. *Am. Mineral.* **74**, 750-758.
- CHESWORTH W., DEJOU J. & LARROQUE P. (1981) The weathering of basalt and relative mobilities of the major elements at Belbex, France. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1235-1243.
- CLARK A. M. (1984) Mineralogy of the rare earth elements. In *Rare Earth Element Geochemistry* (éd. P. HENDERSON) Elsevier, Chap. 2, 33-54.
- CORRYEL C. D., CHASE J. W. & WINCHESTER J. W. (1963) A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns. *J. Geophys. Res.* **68**, 559-566.
- CRAMER J. J. & NESBITT H. W. (1983) Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Géol., Mém., Strasbourg* **73**, 63-73.
- CULLERS R. L., ABHIJIT B. & SUTTNER L. J. (1988) Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root Batholith, Montana, U.S.A.. *Chem. Geol.* **70**, 335-348.
- CULLERS R. L., BARRETT T., CARLSON R. & ROBINSON B. (1987) Rare earth element and mineralogic changes in Holocene soil and stream sediment : a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA. *Chem. Geol.* **63**, 275-297.
- CULLERS R. L., CHAUDHURI S., ARNOLD B., LEE M. & WOLF C. W. (1975) Rare earth distributions in clay minerals and in the clay-sized fraction of the Lower Permian Havensville and Eskridge shales of Kansas and Oklahoma. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39**, 1691-1703.
- DE BAAR H. J. W., BACON M. P. & BREWER P. G. (1983) Rare earth element distributions with a positive Ce-anomaly in the Western North Atlantic Ocean. *Nature* **301**, 324-327.
- DE BAAR H. J. W., BACON M. P., BREWER P. G. & BRULAND K. W. (1985) Rare earth elements in the Pacific and Atlantic Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1943-1959.
- DE BAAR H. J. W., GERMAN C. R., ELDERFIELD H. & VAN GAANS P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1203-1219.
- DEER W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMAN J. (1985) *An introduction to the rock forming minerals*. Longman, London.
- DEER W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMANN J. (1982) Sphene (titanite). In *Rock Forming Minerals*. 2° éd., vol 1A, Orthosilicates. Longman, London, 443-466.
- DEER W. A., HOWIE R. A. & ZUSSMANN J. (1986) Allanite. In *Rock Forming Minerals*. 2° éd., vol 1B, Disilicates and Ring silicates. Wiley, New York, 151-179.
- DOLLASE W. (1971) Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *Am. Mineral.* **56**, 447-464.
- DUCHAUFOR P. (1979) *Pédologie. II. Constituants et propriétés du sol*. Masson, 459p.
- DUDDY I. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* **30**, 363-381.
- EDIMO A. (1985) Le massif syénitique d'Akongo-Lolodorf (Sud-Cameroun). Interprétation des anomalies radiométriques. Comparaison avec l'arc syénitique Mont des Eléphant-Rocher du Loup. Thèse Doct., Univ. d'Orléans.
- ELDERFIELD H. & GREAVES M. J. (1982) The rare earth in seawater. *Nature* **296**, 214-219.
- ELDERFIELD H. & SHOLKOVITZ E. R. (1987) Rare earth elements in the pore-waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 280-288.
- ELDERFIELD H., HAWKESWORTH G. H., GREAVES M. J. & CALVERT S. E. (1981) Rare earth elements geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 513-528.

- ELDERFIELD H., UPSTILL-GODDARD R. & SHOLKOVITZ E.R. (1990) The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 971-991.
- ELPRINCE A. M., VANSELOW A. P. & SPOSITO G. (1980) Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: NH_4^+ - Ba^{2+} - La^{3+} exchange on montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 964-969.
- EVENSEN N. M., HAMILTON P. J. & O'NIONS R. K. (1978) Rare earth abundances in chondritic meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1199-1212.
- EXLEY R. A. (1980) Microprobe studies of REE-rich accessory minerals : implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.* **48**, 97-110.
- FLEET A.J. (1984) Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In *Rare Earth Element Geochemistry* (éd. P. HENDERSON), Elsevier, Chap. 10, 343-369.
- FLEISCHER M. & ALTSCHULER Z. S. (1969) The relationship of the rare earth composition of minerals to geological environment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 725-732.
- FLEISCHER M. (1965) Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 755-772.
- FORMOSO M. L. L., RETZMANN K. & VALETON I. (1989) Fractionation of rare earth elements in weathering profiles on phonolites in the area of Lages, Santa Catarina, Brazil. *Geochem. Brasiliensis* **3**(1), 51-61.
- FORTIN P. (1989) Mobilisation, fractionnement et accumulation des terres rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du bassin de Curitiba (Brésil). Thèse. Mém. Sci. de la Terre n°10, ENSMP, 186p.
- FOURCADE S. & ALLEGRE C.J. (1981) Trace elements behavior in granite genesis : a case study. The calc-alkaline plutonic association from the Querigut Complex (Pyrénées, France). *Contrib. Mineral. Petrol.* **76**, 177-195.
- FOWLER M. B. (1981) Uranium content, distribution and migration in the Glendessary syenite, Invernesshire. *Miner. Mag.*, **44**, 443-448.
- FRONDEL C. & MARVIN V. B. (1959) Cerianite, CeO_2 , from Poços de Caldas, Brazil. *Am. Mineral.* **44**, 882-884.
- FRYER B. J. (1977) Rare earth evidence in iron-formations for changing Precambrian oxidation states. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 361-367.
- GARDNER L. R. (1980) Mobilization of Al and Ti during weathering - isovolumetric geochemical evidence. *Chem. Geol.* **30**, 151-165.
- GARDNER L. R., KHEORUENROMNE I. & CHEN H. S. (1978) Isovolumetric geochemical investigation of a buried granite saprolite near Columbia, SC, U.S.A.. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 417-424.
- GASCOYNE M. (1982) Geochemistry of the actinides and their daughters. In *Uranium Series Disequilibrium : Applications to Environmental Problems*. (éd. IVANOVICH M. & HARMON R. S.). Clarendon Press, Oxford, 33-52.
- GOLDBERG E. D. (1961) Chemistry in the oceans. In *Oceanography* (éd. M. SHEARS). *Am. Assoc. Adv. Sci.*, Publ., **67**, 583-597.
- GOLDBERG E.D., KOIDE M., SCHMITT A. & SMITH R. M. (1963) Rare earth distributions in the marine environment. *J. Geoph. Res.*, **68**, 4209-4217.
- GOLDSTEIN S. J. & JACOBSEN S. B. (1988) Rare earth elements in river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**, 35-47.
- GOVINDARAJU K. & MEVELLE G. (1987) Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture. *J. Analy. Atomic. Spectrometry* **2**, 615-621.
- GOVINDARAJU K. (1980) Life with spectrochemical sources in a rock analysis laboratory : thirty elements excitement. In *Atomic plasma spectrochemical analyses, San Juan, Puerto Rico* (éd. Barnes R.) Proceeding of a symposium, Amherst, U. S. A., 10-11.
- GRAHAM A. R. (1955) Cerianite, CeO_2 , a new rare earth oxide mineral. *Am. Mineral.* **40**, 560-564.
- GRANDJEAN P. (1989) Les terres rares et la composition isotopique du néodyme dans les phosphates biogènes : traceurs des processus paléo-océanographique et sédimentaires. Thèse INPL, Nancy.
- GRANDJEAN P., CAPPETTA H., MICHARD A & ALBAREDE F. (1987) The assesment of REE patterns and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios in fish remains. *Earth Planet. Sci. Lett.* **84**, 181-196.

- GRAY A. L. & DATE A. R. (1981) The use of an inductively coupled plasma as an ion source for aqueous solution samples. In *Dynamic Mass Spectrometry* (éd. PRICE D. & TODD J. F. J.) Heyden, London. Vol. 6, chap. 20, 252-265.
- GRAY A. L. & DATE A. R. (1983) Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction. *Analyst (London)* **108**, 1033-1050.
- GROMET L. P. & SILVER L. T. (1983) Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 925-939.
- GUENIOT B. (1983) Distribution et modes de fixation de l'uranium dans les grands types de pédogénèses sur roches cristallines. Thèse Doct., Univ. de Nancy.
- GUTHRIE V. A. & KLEEMAN J. D. (1986) Changing uranium distributions during weathering of granite. *Chem. Geol.* **54**, 113-126.
- HENDERSON P. (1984) General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In *Rare Earth Element Geochemistry* (éd. P. HENDERSON), Elsevier, Chap. 1, 1-32.
- HERBILLON A. J. & NAHON D. (1988) Laterites and laterization processes. In *Iron in Soils and Clay Minerals*. (éd. STUCKI J. W. et al.), NATO ASI Series, D. Reidel Publishing Company, 779-796.
- HSI C. -K. D & LANGMUIR D. (1985) Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides : application of the surface complexation site-binding model. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1931-1941.
- HU X., WANG Y. L. & SCHMITT R. A. (1988) Geochemistry of sediments on the Rio Grande Rise and the redox evolution of the South Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 201-209.
- HUMPHRIS S.E. (1984) The mobility of the rare earth elements in the crust. In *Rare Earth Element Geochemistry* (éd. P. HENDERSON) Elsevier, Chap. 9, pp. 317-340. .
- JARVIS K. E. (1988) Inductively coupled plasma mass spectrometry : a new technique for the rapid or ultratrace level determination of the rare earth elements in geological material. *Chem. Geol.* **68**, 31-39.
- JONASSON R.G., BANCROFT G. M. & NESBITT H. W. (1985) Solubilities of some hydrous REE phosphates with implications for diagenesis and sea water concentrations. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 2133-2139.
- KAMINENI D. C. (1986) Distribution of uranium, thorium and rare earth elements in the Eye-Dashwa Lakes pluton-A study of some analogue elements. *Chem. Geol.* **55**, 361-374.
- KAUFMANN A. (1969) The ²³²Th concentration of surface ocean water. *Geochim. Cosmochim. Acta* **33**, 717-724.
- KINNIBURGH D. G. & JACKSON M. L. (1981) Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In *Adsorption of Inorganics at solid liquid interface*. (éd. ANDERSON M. A. & RUBIN A. J.), Ann Arbor Sci. Publ., Michigan, 353p.
- KINNIBURGH D. G., JACKSON M. L. & SYERS J. K. (1976) Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **40**, 796-799.
- KOLARIC Z. & KOURIM V. (1961) Sorption Radioaktiver Isotopen an Niederschlägen. IV-Sorption des Yttriums an Eisen(III)-Hydroxyd. *Colln. Czech. Chem. Comm.* **26**, 1082-1091.
- KRAUSKOPF K. B. (1986) Thorium and rare earth metals as analogs for actinides elements. *Chem. Geol.* **55**, 323-336.
- LANGMUIR D. & HERMANN J. S. (1980) The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1753-1766.
- LANGMUIR D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 547-569.
- LEAKE B. E. (1978) Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineral.* **63**, 1023-1052.
- LEBART L., MORINEAU A. & FENELON J.P. (1982) *Traitements des données statistiques-Méthodes et programmes, 2^e édition* (éd. DUNOD) Bordas, Paris, 510p.
- LEFEFEBVRE J. J. & GASPARRINI C. (1980) Florencite, an occurrence in the Zairian Copperbelt. *Canadian Mineral.* **18**, 301-311.
- LEGRET M. (1979) Etudes géochimiques à hautes température et haute pression sur ThO₂ et UO₂ : solubilité dans les solutions aqueuses et solutions solides UO₂-ThO₂. Thèse Doct., Univ. de Nancy I.
- LINDSAY W. L., VLEK P. G. & CHIEN S. H. (1989) Phosphate minerals. In *Minerals in soil environments, 2^e édition*. (éd. DIXON J. B. & WEED S. B.) chap 22, 1089-1130.
- LIU Y. G., MIAH M. R. U. & SCHMITT R. A. (1988) Cerium : a chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1361-1371.

- LOWSON R. T., SHORT S. A., DAVEY B. G. & GRAY D. J. (1986) $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in minerals phases of a lateritic weathered zone. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1697-1702.
- MAHOOD G. & HILDRETH W. (1983) Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 11-30.
- MARIANO A. M. (1989a) Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In *Carbonatites-Genesis and evolution* (éd. BELL K.), Unwin Hyman, London, pp 149-176.
- MARIANO A. M. (1989b) Economic geology of rare earth minerals In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. (éd. Lipin B.R. & McKay G.A.), Reviews in mineralogy **21**, pp 309-334.
- 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. (Abs.). *Chem. Geol.* **84**, 373-374.
- McKIE D. (1962) Goyazite and florencite from two African carbonatites. *Mineral. Mag.* **33**, 281-297.
- McLENNAN S. M. (1989) Rare earth elements in sedimentary rocks : influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements*. (éd. Lipin B. R. & McKay G. A.), Reviews in mineralogy **21**, pp 169-196.
- MEEN J. K. (1990) Negative Ce anomalies in Archean amphibolites and Laramide granitoids, southwestern Montana, USA. *Chem. Geol.* **81**, 191-207.
- MEHRA O. P. & JACKSON M. L. (1960) Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium carbonate. *Clays Clay Miner.* **7**, 317-327.
- MELFI A. J., FIGUEIREDO A. M., KRONBERG B. I., DOHERT W. D. & MARQUES L. S. (1990) REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the Parana Basin, Brazil. (Abs.). *Chem. Geol.* **84**, 375-376.
- MICHARD A., MONTIGNY R. & SCHLICH R. (1986) Geochemistry of the mantle beneath the Rodriguez Triple Junction and the South-East Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **78**, 104-114.
- MICHARD G. & RENARD D. (1975) Possibilités d'entraînement du cobalt, du plomb et du cérium dans les nodules de manganèse par oxydation. *C. R. Acad. Sc. Paris* **280**, 1761-1764.
- MICHEL J. (1984) Redistribution of uranium and thorium series isotopes during isovolumetric weathering of granite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 1249-1255.
- MIDDELBURG J. J., VAN DER WEIJDEN C. H. & WOITTEZ 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.
- MILLOT G. & BONIFAS M. (1955) Transformation isovolumétrique dans les phénomènes de latérisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine* **10**, 17-21.
- MILLOT G. (1964) *Géologie des Argiles. Altérations, Sédimentologie, Géochimie*. MASSON, Paris, 499p.
- MILNES A.R. & FITZPATRICK R. W. (1989) Titanium and zirconium minerals. In *Minerals in soil environments, 2^e édition*. (éd. DIXON J. B. & WEED S. B.) chap 23, 1031-1206.
- MILTON D. J. & BASTRON H. (1971) : Churchite and florencite-(Nd) from Saussalito, California. *Mineral. Record* **2**, 166-168.
- MOREIRA-NORDEMANN L. M. & SIEFFERMANN G. (1979) Distribution of uranium in soil profiles of Bahia State, Brazil. *Soil Sci.* **127**, 275-280.
- MULLER J. P. & CALAS G. (1989) Tracing kaolinities through their defect centers : kaolinite paragenesis in a laterite (Cameroon). *Econ. Geol.* **84**, 694-707.
- MUMPTON F. A. & ROY R. (1961) Hydrothermal stability studies of the zircon-thorite group. *Geochim. Cosmochim. Acta* **21**, 217-238.
- MUNIER-LAMY C. (1987) Mobilisation et préconcentration de l'uranium dans les sols : rôle des substances humiques. Thèse Doct. ès Sci., Univ. de Nancy, France.
- NAHON D. (1987) Microgeochemical environments in laterite weathering. In *Symp. on Geochem. of the Earth Surface and Processes of Minerals Formation, Grenada, 1986*, (éd. RODRIGUEZ-CLEMENTE R. & TARDY Y.). Consejo Superior Investigaciones Científicas, Madrid, 141-156.
- NESBITT H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- NESBITT H. W., MARKOVICS & PRICE R. C. (1980) Chemical processes affecting alkalis and alkaline earths during continental weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 1659-1666.
- NORRISH K. (1975) Geochemistry and mineralogy of trace-elements. In *Trace-elements in soil-plant-animal system*. Academic press, New York, 411p.

- NRIAGU J. O. (1984) Phosphate minerals : their properties and general modes of occurrence. In *Phosphate Minerals* (éd. NRIAGU J. O. & MOORE P. B.) Springer Verlag, Berlin, 1-136.
- OMOKO (1984) Dynamique de l'eau dans un sol et étude comparée entre l'évaporation mesurée et calculée en climat équatorial. Thèse Doct., Univ. de Bordeaux.
- PAGEL M. (1981) Facteurs de distribution et de concentration de l'uranium et du thorium dans quelques granites de la chaîne hercynienne d'Europe. Thèse Doct. ès Sci., Univ. de Nancy.
- PEDRO G. & DELMAS A.-B. (1970) Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. *Ann. Agron.* **21**, 483-518.
- PHILPOTTS J. A. (1970) Redox estimation from a calculation of Eu^{2+} and Eu^{3+} concentrations in natural phases. *Earth Planet. Sci. Lett.* **9**, 257-268.
- PIPER D. Z. (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1007-1022.
- PLILER R. & ADAMS J. A. S. (1962) The distribution of thorium and uranium in a Pennsylvanian weathering profile. *Geochim. Cosmochim. Acta* **26**, 1137-1146.
- POUCHOU J. L. & PICOIR F. (1984) Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayon X. *La Recherche Spatiale* **3**, 167-192.
- RANKIN P. C. & CHILDS C. W. (1976) Rare earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chem. Geol.* **18**, 54-64.
- ROALDSET E. (1974) Lanthanide distributions in clays. *Bull. Group. Franç. Argiles* **26**, 201-209.
- ROGER J.J.W. & ADAMS J. A. S. (1969) Uranium. Abundances in rock Forming minerals (I), Uranium minerals (II). In *Handbook of geochemistry*. WEDEPOHL K. H. (1978) Springer Verlag, Berlin.
- RONOV A. B., BALASHOV Y. A., & MIGDISOV A. (1967) Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.* **4**, 1-17.
- RØNSBO J. G. (1989) Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and their petrological implications. *Am. Mineral.* **74**, 896-901.
- ROSHOLT J. N. (1982) Mobilization and weathering. In *Uranium Series Disequilibrium : Applications to Environmental Problems*. (éd. IVANOVICH M. & HARMON R. S.). Clarendon Press, Oxford, 167-178.
- ROUBAULT M. (1963) *Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant*. Lamarre-Poinat, Paris. 365p.
- SAWKA W. N., BANFIELD J. F. & CHAPPELL B. W. (1986) A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 171-175.
- SAWKA W. N., CHAPPELL B. W. & NORRISH K. (1984) Light rare earth element zoning in sphene and allanite during granitoid fractionation. *Geology* **12**, 131-134.
- SCHALTEGGER U. & KRAHENBUHL U. (1990) Heavy rare earth element enrichment in granites of Aar massif (Central Alps, Switzerland). *Chem. Geol.* **89**, 49-63.
- SCHNETZLER C.C. & PHILPOTTS J. A. (1970) Partition coefficients of rare earth elements between igneous matrix material and rock forming mineral phenocrysts-II. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 331-340.
- SCOTT M. R. (1982) The chemistry of U and Th in rivers. In *Uranium Series Disequilibrium : Applications to Environmental Problems*. (éd. IVANOVICH M. & HARMON R. S.). Clarendon Press, Oxford, 181-201.
- SHIMIZU N., SEMET M. P. & ALLEGRE C. J. (1978) Geochemical applications of quantitative ion microprobe analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1321-1334.
- SHOLKOVITZ E. R. (1989) Artefact associated with the chemical leaching of sediments for the rare earth elements. *Chem. Geol.* **77**, 47-51.
- SIPALO-ZULJEVIC J. & WOLF R. H. H. (1973) Sorption of lanthanum(III), cobalt(II) and iodide ions at trace concentrations on ferric hydroxides. *Mikrochim. Acta*, 315-320.
- SOUBIES 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. *Chem. Geol.* **84**, 376-377.
- SPEER J. A., SOLBERG T. N. & BECKER S. W. (1981) Petrography of the uranium-bearing minerals of the liberty hill pluton, South Carolina : phase assemblages and migration of uranium in granitoid rocks. *Econ. Geol.*, **76**, 2162-2175.
- SPOSITO G. (1984) *The surface chemistry of soils*. Oxford Univ. Press, New York, 229p.
- STEINBERG M. & COURTOIS C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Geol. France* **1**, 13-20.

- STUMM W. & MORGAN J. J. (1981) *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*, 2^o édition. WILEY INTERSCIENCE, 780p.
- STYLES N. T. & YOUNG B. R. (1983) Fluocerite and its alteration products from the Afu Hills, Nigeria. *Mineral. Mag.* **47**, 41-46.
- SUDOM M. D. & St ARNAUD R. J. (1971) The use of quartz, zirconium and titanium as indices in pedological studies. *Can. J. Soil Sci.* **51**, 385-396.
- TAYLOR S. R. & McLENNAN S. M. (1988) The significance of the rare earths in geochemistry and cosmochemistry. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths* (éd. GSCHNEIDER K. A. & EYRING L.) Elsevier Sci. Pub., North Holland Physics Pub. Div., Amsterdam, Vol. 4, 485-580.
- TLIG S. (1982) Distribution des terres rares dans les fractions de sédiments et nodules de Fe et Mn associés en l'Océan Indien. *Mar. Geol.* **50**, 257-274.
- TOPP S. E., SALBU B., ROALDSET E. & JORGENSEN P. (1984) Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chem. Geol.* **47**, 159-174.
- TRESCASES J.J., FORTIN P., MELFI A. & NAHON D. (1986) Rare earth elements accumulation in lateritic weathering of Pliocene sediments, Curitiba basin (Brazil). In *Proceeding of the International Meeting Geochemistry of the Earth Surface and Process of Mineral Formation*. Grenade, 260-271.
- TROLARD F., BILONG P., GUILLET B. & HERBILLON A. J. (1990) Halloysite-kaolinite-gibbsite-boehmite : a thermodynamical modelisation of equilibria as function of water and dissolved silica activities. (Abs), *Chem. Geol.* **84**, 294-297.
- TURNER D. R., WHITFIELD M. & DICKSON A. G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 855-881.
- VAN WAMBEKE J. (1977) The Karonge rare earth deposits, Republic of Burundi : new mineralogical-geochemical data and origin of the mineralization. *Mineral. Deposita* **12**, 373-380.
- WALSH J. N., BUCKLEY F. & BARKER J. (1981) The simultaneous determination of the rare earth elements in rocks using inductively coupled plasma source spectrometry. *Chem. Geol.* **33**, 141-153.
- WANG Y. L., LIU Y. G. & SCHMITT R. A. (1986) Rare earth element geochemistry of South Atlantic deep sea sediments : Ce anomaly change at ≈ 54 My. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1337-1355.
- WEDEPOHL K. H. (1978) *Handbook of geochemistry*. Springer Verlag, Berlin.
- WOOD S.A. (1990) The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.* **82**, 159-186.
- WRIGHT J., SCHRADER H. & HOLSER W. T. (1987) Paleo-redox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 631-644.
- YVON J., BAUDRACCO J., CASES J. M. & WEISS J. (1990) Eléments de minéralogie quantitative en micro-analyse des argiles. In *Matériaux argileux, structures, propriétés et applications*, SFMC, GSA Paris (éd. DECARREAU A.), **4**, chap. 3, 473-489.

ANNEXE I

GENERALITES SUR LES TERRES RARES ET LES ACTINIDES

- A : structure électronique et extrait de la classification périodique**
- B : rayon ionique, valence et nombre de coordination-comparaison
avec d'autres éléments géochimiquement importants**

STRUCTURE ELECTRONIQUE DES TERRES RARES ET DES ACTINIDES

Les éléments des terres rares (TR), ou lanthanides, et les actinides appartiennent au groupe IIIb de la classification périodique. Ce sont des éléments de transition interne. Ils sont appelés ainsi car le passage d'un élément au suivant s'effectue par l'acquisition d'un électron supplémentaire dans la couche interne 4f, pour les TR et 5f, pour les actinides. Ces couches peuvent contenir un maximum de 14 électrons.

La série des TR est constituée de quinze éléments, du lanthane au lutétium. Elle est habituellement divisée en deux groupes :

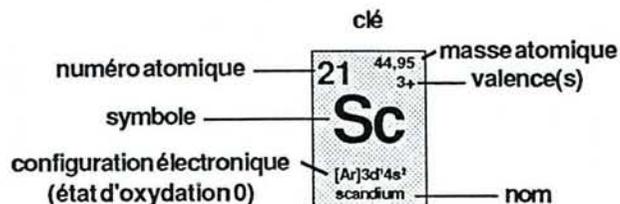
- les éléments, du lanthane à l'euporium, de plus faibles masse et numéro atomique, constituent le groupe des TR légères ou terres cériques (LREE = light rare earth elements).
- les éléments, du gadolinium au lutétium, de plus fortes masse et numéro atomique, constituent le groupe des TR lourdes ou terres yttriques, du fait de la similarité du comportement de l'yttrium ($Z = 39$) avec ces éléments (HREE = heavy rare earth elements)

Le remplissage de la couche interne 4f a pour conséquence la décroissance régulière du rayon ionique des ions, de même coordinance, du La au Lu (contraction lanthanidique) et de conférer aux éléments du groupe des propriétés chimiques similaires. Il en découle une cohérence géochimique très forte. Les TR sont des éléments extrêmement électropositifs. En solution aqueuse et dans les magmas, leur état d'oxydation est généralement 3+ par perte des trois électrons valentiels ($5d^1 6s^2$). Toutefois, en conditions oxydantes, le cérium trivalent $[[Xe]4f^1]$ peut perdre l'électron situé sur la couche 4f et acquérir la valence 4+. La, Ce et Nd ont des rayons ioniques très voisins quand ils ont même coordinance et état d'oxydation (3+). Le passage à la valence 4+ du Ce provoque une baisse très importante du rayon ionique par rapport à ses voisins et, par conséquent, un comportement chimique différent du Ce^{4+} par rapport aux autres éléments du groupe. Dans des conditions naturelles extrêmement réductrices, le cation Eu^{2+} peut se former par captage d'un électron supplémentaire sur la couche 4f.

Le groupe des actinides comporte également 15 éléments, de l'actinium au lawrencium. Ceux de numéro atomique supérieur à 92 (uranium), appelés transuraniens, sont tous obtenus artificiellement. Parmi les actinides présents dans le milieu naturel, l'U et le Th sont les plus abondants. Les actinides sont des éléments extrêmement électropositifs. Ils forment une famille homologue à celle des TR. Toutefois, l'analogie entre les deux groupes est loin d'être parfaite, les actinides s'écartant des TR par l'existence et la stabilité de degrés d'oxydation supérieurs (6+ surtout). Du point de vue chimique, on tend à distinguer, parmi les actinides, deux sous-groupes, celui des uranides (U, Np, Pu, Am) et celui des curides (Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lw), le deuxième groupe se rapprochant véritablement des TR, en particulier par la prédominance de la valence 3+. Les transuraniens sont des éléments toxiques extrêmement radioactifs et fissiles.

GRUPE IIIb

21	44,95	3+
Sc		
[Ar]3d ¹ 4s ² scandium		
39	88,91	3+
Y		
[Kr]4d ¹ 5s ² yttrium		



* Les éléments en caractères évidés sont obtenus artificiellement.
 * Les masses atomiques indiquées entre parenthèses indiquent les isotopes les plus stables et les plus connus.
 * Les cases grisées indiquent les éléments intéressant notre étude.

TERRES RARES														
TERRES RARES LEGERES (TERRES CERIQUES)							TERRES RARES LOURDES (TERRES YTTRIQUES)							
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[Xe]5d ¹ 6s ² lanthane	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ² cérium	[Xe]4f ³ 6s ² praséodyme	[Xe]4f ⁴ 6s ² néodyme	[Xe]4f ⁵ 6s ² prométhium	[Xe]4f ⁶ 6s ² samarium	[Xe]4f ⁷ 6s ² europium	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ² gadolinium	[Xe]4f ⁹ 6s ² terbium	[Xe]4f ¹⁰ 6s ² dysprosium	[Xe]4f ¹¹ 6s ² holmium	[Xe]4f ¹¹ 6s ² erbio	[Xe]4f ¹³ 6s ² thulium	[Xe]4f ¹⁴ 6s ² ytterbium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² lutétium
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
[Rn]6d ¹ 7s ² actinium	[Rn]5f ¹ 6d ² 7s ² thorium	[Rn]5f ² 6d ¹ 7s ² protactinium	[Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ² uranium	[Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ² neptunium	[Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ² plutonium	[Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ² américium	[Rn]5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² curium	[Rn]5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² berkelium	[Rn]5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ² californium	[Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² einsteinium	[Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² fermium	[Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² mendelevium	[Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² nobelium	[Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ² lawrencium
URANIDES							CURIDES							
TRANSURANIENS														
ACTINIDES														

ANNEXE 1-A : EXTRAIT DE LA CLASSIFICATION PERIODIQUE

ANNEXE 1-B

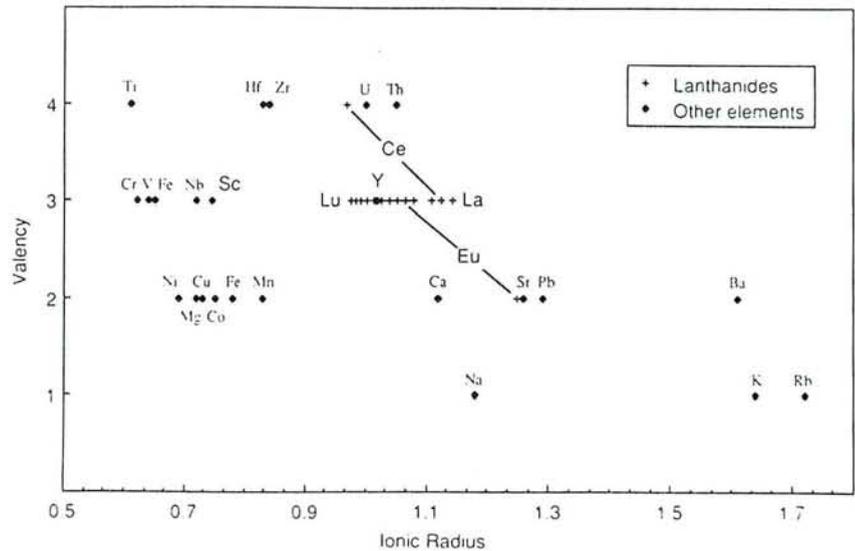
RAYON IONIQUE, VALENCE ET NOMBRE DE COORDINATION DES TERRES RARES ET DES ACTINIDES-COMPARAISONS AVEC D'AUTRES ELEMENTS GEOCHIMIQUEMENT IMPORTANTS

Ion	Ionic radius (Å)	
	CN6	CN8
Sc ³⁺	0.745	0.870
Y ³⁺	0.900	1.109
La ³⁺	1.032	1.160
Ce ³⁺	1.101	1.143
Ce ⁴⁺	0.87	0.97
Pr ³⁺	0.99	1.126
Nd ³⁺	0.983	1.109
Sm ³⁺	0.958	1.079
Eu ³⁺	0.947	1.066
Eu ²⁺	1.17	1.25
Gd ³⁺	0.938	1.053
Tb ³⁺	0.923	1.040
Dy ³⁺	0.912	1.027
Ho ³⁺	0.901	1.015
Er ³⁺	0.890	1.004
Tm ³⁺	0.880	0.994
Yb ³⁺	0.868	0.985
Lu ³⁺	0.861	0.977

Ion	Ionic radius (Å)	CN	Ion	Ionic radius (Å)	CN
Cs ⁺	1.88	12	Nb ³⁺	0.72	6
Rb ⁺	1.72	12	Nb ⁵⁺	0.64	6
K ⁺	1.64	12	Cr ³⁺	0.62	6
Ba ²⁺	1.61	12	V ³⁺	0.64	6
Pb ²⁺	1.29	8	Fe ³⁺	0.65	6
Sr ²⁺	1.26	8	Sc ³⁺	0.745	6
Eu ²⁺	1.25	8	Ti ⁴⁺	0.61	6
Na ⁺	1.18	8	Ni ²⁺	0.69	6
Ca ²⁺	1.12	8	Co ²⁺	0.75	6
Th ⁴⁺	1.05	8	Cu ²⁺	0.73	6
U ⁴⁺	1.00	8	Fe ²⁺	0.78	6
Ce ⁴⁺	0.97	8	Mn ²⁺	0.83	6
Zr ⁴⁺	0.84	8	Mg ²⁺	0.72	6
Hf ⁴⁺	0.83	8			

Rayons ioniques pour Eu²⁺, Ce⁴⁺ comparés à d'autres éléments géochimiquement importants.

Rayons ioniques pour les espèces géochimiquement importantes des terres rares



Relation entre valence et rayon ionique pour les terres rares, l'uranium et le thorium comparé à d'autres éléments géochimiquement importants. Notez (1) l'isolement relatif des terres rares trivalentes et de l'yttrium par rapport à la plupart des autres cations, (2) l'augmentation du rayon de l'euprotium divalent qui le rapproche de Sr²⁺ (mimétisme du comportement géochimique) et (3) la décroissance du rayon du Ce⁴⁺ comparé à celui de Ce³⁺ qui le rapproche en taille et en valence de U⁴⁺ et de Th⁴⁺.

ANNEXE II

"Cerium anomalies in lateritic profiles"

Braun J.J., Pagel M., Muller J.P., Bilong P, Michard A. et Guillet B.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, Vol. **54**, pp. 781-795.

Cerium anomalies in lateritic profiles

JEAN-JACQUES BRAUN,¹ MAURICE PAGEL,² JEAN-PIERRE MULLER,³ PAUL BILONG,⁴
ANNIE MICHARD,⁵ and BERNARD GUILLET⁶

¹Centre de Pédologie Biologique, CNRS, BP 5, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, Cedex, France

²CREGU and GS CNRS-CREGU, BP 23, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, Cedex, France

³ORSTOM, Département T.O.A. and Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UA CNRS 09,
Universités Paris 6 et 7, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

⁴Département des Sciences de la Terre, Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé, BP 812, Yaoundé, Cameroun

⁵Laboratoire de Géochimie Isotopique, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques,
CNRS, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

⁶Laboratoire de Géologie de la Matière Organique, UA CNRS 724, Université d'Orléans, BP 6759, 45067 Orléans Cedex 2, France

(Received May 31, 1989; accepted in revised form December 15, 1989)

Abstract—The REE geochemistry and mineralogy have been studied in four lateritic profiles, one derived from a syenite (Akongo, SW Cameroon), the others being developed on a gneissic basement and located along a soil toposequence (Goyoum, E Cameroon). There is a fractionation between LREE and HREE in the lateritic samples during weathering, the weathered residual products being enriched in LREE (from La to Eu) and depleted in HREE (from Gd to Lu); sampled waters are enriched in HREE in relation to the syenite host-rock. A positive Ce-anomaly has been found systematically at the top of the saprolite, beneath a zone of iron oxide accumulation in the laterite. Up to 2000 ppm Ce may be present. In the Akongo profile, cerianite, CeO₂, is present as very fine coatings in non-ferruginous clayey domains. Primary REE-bearing accessory minerals are weathered at the bottom of the profile. Specifically, allanite and apatite are transformed into florencite and rhabdophane but these phases have no Ce-anomaly. All the data are interpreted as the result of the following processes: (1) REE leaching in a reducing environment, (2) oxidation of Ce³⁺ to Ce⁴⁺ in an oxidizing environment, and (3) deposition of cerium as cerianite whereas the other REE remain in solution.

INTRODUCTION

THE RARE EARTH ELEMENTS (REE) have very similar chemical properties which tend to vary gradually along the group. During weathering processes, the chemical behavior of REE depends on several factors including Eh, pH, the presence in soil of organic and inorganic ligands (CANTRELL and BYRNE, 1987), exchange sites on clays (AAGAARD, 1974; ROALDSET, 1974), mineralogical distribution of REE in the parent material, and especially the nature of the host rock-accessory minerals association. BALASHOV et al. (1964), RONOVI et al. (1967), NESBITT (1979), DUDDY (1980), and TOPP et al. (1984) have shown that REE are fractionated during weathering processes, the weathered residual products being enriched in light REE (from La to Eu) and depleted in heavy REE (from Gd to Lu).

Among the REE, cerium is especially interesting to study because it can occur in nature as Ce³⁺ like the majority of lanthanides, or as Ce⁴⁺ in oxidizing conditions. If soluble Ce³⁺ is oxidized to Ce⁴⁺, it precipitates from solution as very insoluble CeO₂. Consequently, the solution shows a negative Ce-anomaly.

Ce-anomalies are well known in the marine environment. The existence of Ce⁴⁺ in sea water has been invoked to explain, on the one hand, the negative Ce-anomaly in sea water (GOLDBERG, 1961; DE BAAR et al., 1988), and on the other hand, the positive Ce-anomaly in manganese nodules (ELDERFIELD et al., 1981; PIPER, 1974).

In the continental environment, the geochemistry of cerium is poorly documented. A positive Ce-anomaly has been found in some weathering profiles on various types of source-

rocks. In lateritic ferricretes (iron crusts) which form on amphibolites, basaltic breccia, and gabbros from the Ivory Coast, STEINBERG and COURTOIS (1976) have found pronounced positive Ce-anomalies. BONNOT-COURTOIS (1981) has also observed a positive Ce-anomaly on a lateritic soil developed on the Korhogo granite (Ivory Coast). RANKIN and CHILDS (1976) have described a preferential enrichment of cerium related to Mn-Fe concretions in a New-Zealand lateritic soil. In a contrary case, TRESCASES et al. (1986) have observed a major negative Ce-anomaly related to the accumulation of strongly Ce-depleted lanthanite [(LREE)₂(CO₃)₃8H₂O] in a fossilised lateritic profile dating from the Pleistocene. Based on our literature survey, it seems that the nature of secondary minerals incorporating the REE, and especially Ce, is not known. The main mineral containing Ce⁴⁺ is cerianite (CeO₂) but its occurrence in nature has rarely been reported. An interesting case is represented in the Afu Hills (Nigeria) where the breakdown of bastnäesite [Ce₂La_{1.5}(Nd,Pr)_{0.5}(CO₃)₃] and the weathering of fluocerite [Ce₂La_{1.5}(Nd,Pr,Th)_{0.5}F₁₂] in oxidizing conditions lead to the formation of La-bastnäesite and cerianite [(Ce⁴⁺,Th)O₂] (STYLES and YOUNG, 1983). Cerianite is also present as a weathering product in the Poços de Caldas area (Brazil) (FRONDEL and MARVIN, 1959).

From the above studies, it is not clear where and how Ce occurs in lateritic environments and which physicochemical parameters control Ce accumulation. To assess the distribution of cerium, we have selected several lateritic profiles from Cameroon which are representative of the main lateritic weathering profiles in the tropical zone (MILLOT, 1964; NAHON, 1987). These profiles have formed on two parent-rocks with different REE contents. One profile, previously studied

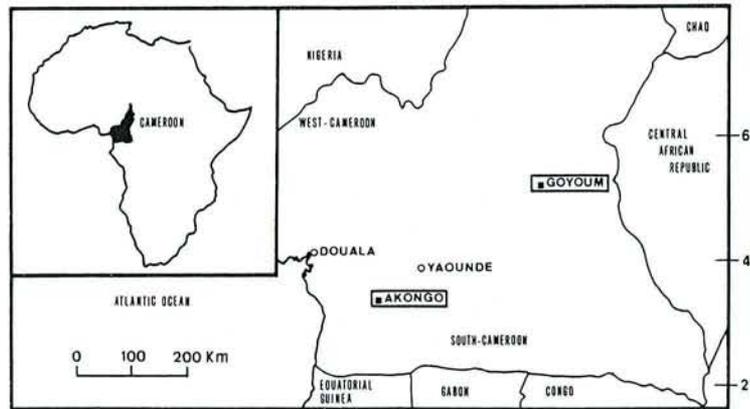


FIG. 1. Location of the two areas studied.

in detail by BILONG (1988), contains ferricrete which developed on an alkaline syenite in the Akongo area (SW Cameroon; Fig. 1). The three others are loose and nodular lateritic profiles which were studied by MULLER (1987) and are located in the Goyoum area (E Cameroon; Fig. 1). These latter profiles belong to a soil toposequence which formed on a gneissic basement and represent a more general case of lateritic weathering encountered in Central Africa under a humid tropical climate and forest cover (BOCQUIER et al., 1984).

PETROGRAPHIC AND MINERALOGICAL FEATURES OF THE PROFILES AND MATERIALS

Description of the parent materials and the profiles

The fresh gneiss and syenite were never encountered in the studied pits. Samples of fresh rocks used as references for geochemical study were therefore collected in less weathered syenitic or gneissic boulders

located in lower parts of the profiles. The major features of the studied profiles in both localities are described below.

Ferricrete from Akongo. The sampled site is situated at the top of a syenitic hill. The syenite of the Akongo site belongs to the syenite group of the Lolodorf-Akongo axis (South-Cameroon) (EDIMO, 1985). Samples collected from the Akongo pit show a granular structure with a slight mineral orientation determined by amphibole, pyroxene and some biotite crystals. The major minerals are perthite, albite, green amphibole, clinopyroxene, biotite, and magnetite. The accessory minerals are zircon, titanite, apatite, and abundant green allanite. Monazite is rarely encountered within the Akongo pit syenite samples. The studied profile is five meters deep and shows four different horizons (Fig. 2). From the bottom to the top, the profile consists of the following:

1. A saprolite, 130 cm thick, which preserves the preexisting rock structure and texture. It is a sandy saprolite which is friable and porous. Microscopic analysis shows that the main weathering products are large booklets of pseudomorphous kaolinite derived

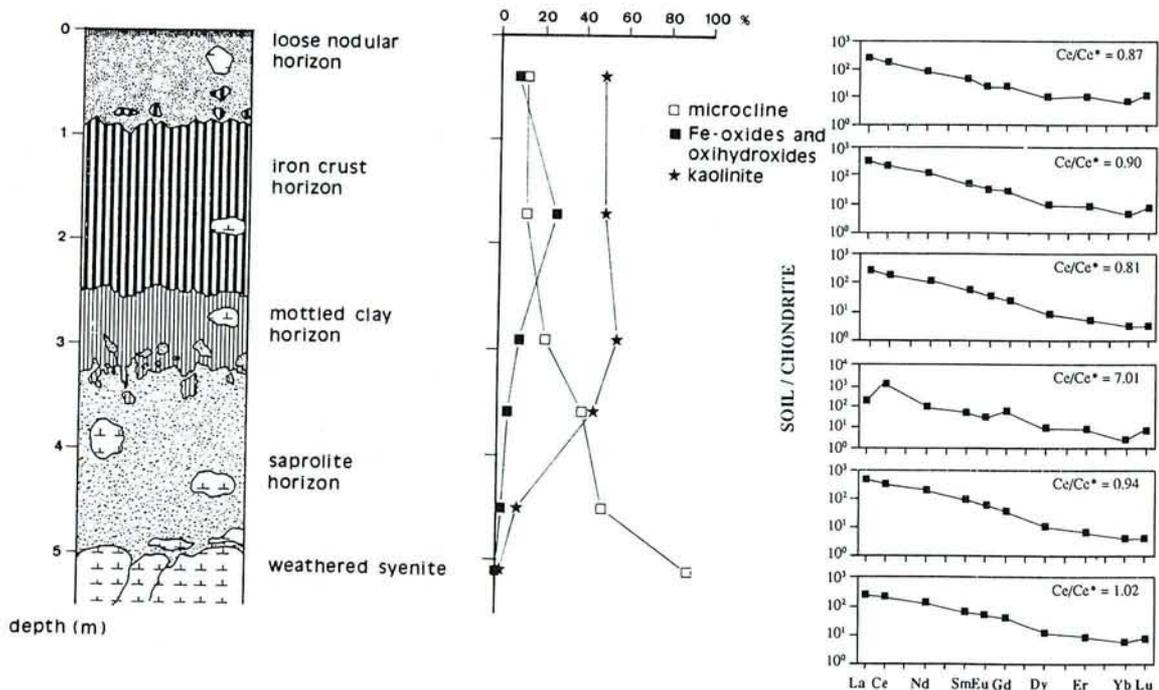


FIG. 2. Distribution of the Ce-anomaly and major minerals within the horizons of the Akongo profile (from BILONG, 1988).

from the weathering of biotite and microcline, associated with tiny crystals of halloysite, iron oxide (hematite), and oxihydroxide (goethite). Residual primary minerals such as microcline (80% of the unweathered primary phase) and magnetite persist in the saprolite. However, these minerals show weathering features along cracks. Crystals of amphibole, epidote, and biotite are present within the less weathered syenitic sand. The saprolite contains 1 to 4 cm thick, anastomosed, white clayey subhorizontal seams (S) which envelop the sandy domains where weathered syenitic boulders are present. These seams are composed of halloysite and residual microcline crystals and are characterized by a dense fissural porosity between close halloysitic aggregates. Their boundaries with the loose sandy syenite are marked by thin iron oxides coatings. SEM observations show that the pore walls between and within the aggregates are composed of halloysite needles about 1 μm length showing a geodic growth. The saprolite shows a gradual, undulating and discontinuous upper limit.

2. A mottled clay horizon, 75 cm thick, consisting of juxtaposed red decimetric and white centimetric domains. The red domains (RD) are soft, isolated ferruginous mottles in which the parent rock texture can be still recognized. Hematite ($\sim 11\%$ Fe_2O_3 in whole rock) and kaolinite are the main constituents. White domains (WD) are soft and mainly composed of kaolinite. The upper limit of this horizon is undulating.
3. An iron crust, 230 cm thick, composed of a purple-red, ferruginous and indurated material crossed by a network of ochre-yellow and white, soft, clayey and porous spots. In this layer, the parent-rock structure and texture have completely disappeared. The upper limit is gradational.
4. A loose nodular ferruginous horizon in which indurated hematitic nodules are surrounded by a yellowish brown, mainly kaolinitic, material. Near the surface, organic matter accumulates down to 5 cm.

Loose and nodular lateritic profiles from Goyoum. The parent rock of the Goyoum profiles is a fine-grained orthogneiss which shows an oblique foliation with regard to the topographic surface. Veins of much darker rock, rich in biotite, are enclosed in the leucocratic main body of the rock. The major minerals are quartz, biotite, muscovite, oligoclase, and microcline. Garnet is a minor mineral and the accessory minerals are apatite, rutile, zircon, xenotime, and monazite (SARAZIN et al., 1982; and present study). The three studied profiles are located along the upper part of a soil toposequence (Fig. 3; MULLER and BOCQUIER, 1986). Pits, 10 to 12 meters deep, exhibit three main horizons which cut the oblique foliation of the gneiss. The main horizons are the following from bottom to top:

1. A thick, friable, and porous saprolite preserving the original structure of the gneiss. Microscopic analysis shows that the weathered products are mainly composed of large booklets of kaolinite, which follow the original foliation of the rock, and iron oxides and oxihydroxides (hematite and goethite; $\sim 10\%$ Fe_2O_3 in whole rock). The remaining parent minerals are quartz, muscovite, and accessory minerals such as zircon and monazite. In the upper part, saprolite is embedded in red and yellow clayey materials in which the rock structure is no longer observed. The clayey material consists of small platelets of kaolinite associated with iron oxides and oxihydroxides ($\sim 10\%$ Fe_2O_3).
2. A loose nodular ferruginous horizon in which two types of indurated and mainly hematitic nodules are recognized: large and irregular nodules (20–80 mm in diameter) in which the original texture of the gneiss can be still recognized and marked by large booklets of kaolinite (1–50 μm in length), and small (less than 20 mm in diameter) subrounded nodules in which the gneissic texture is absent and in which small platelets of kaolinite ($< 1 \mu\text{m}$) are randomly distributed. These nodules are embedded in a mixture of clay minerals and iron oxides and oxihydroxides, which appear

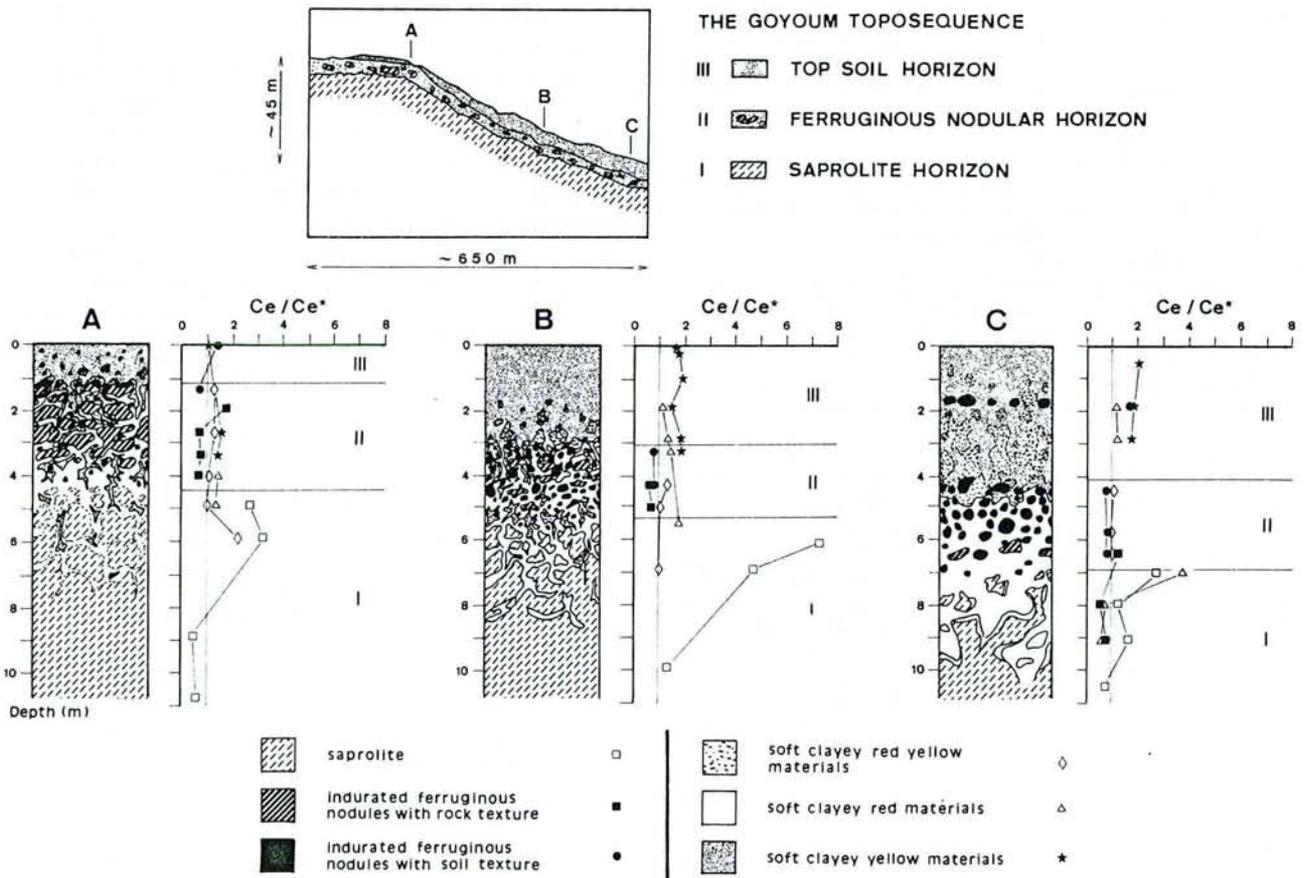


FIG. 3. Distribution of the Ce-anomaly within the Goyoum profiles. The description of the profiles is issued from MULLER (1987).

redder (hematite more abundant than goethite) and more compact than that found at the top of the saprolite. This red material shows a diffuse boundary with a red yellowish loose material (goethite \gg hematite), which is increasingly abundant towards the top of the nodular zone and appears as a roughly network of interconnected fissures. The upper limit of this horizon is marked by a sharp boundary of the ferruginous nodules.

3. A topsoil horizon (sometimes called an "oxic" horizon), mainly kaolinitic, which consists of a red to yellow clay-sized matrix. From the bottom to the top, the red material from the underlying horizon progressively occurs in discontinuous masses (soft nodules) and disappears at around one meter depth. Organic matter is present down to 20 cm.

It is important to point out that the relative extensions of these three zones depend strongly on the topographic position of the profile (Fig. 3): the upper profile A shows a diminished topsoil horizon whereas this horizon is more developed and the saprolite occurs at a greater depth within profiles B and C.

ANALYTICAL TECHNIQUES AND SAMPLING

Analytical techniques

Several analytical techniques have been used to characterize the minerals containing REE and especially Ce.

Petrographic observations, densimetric separations of accessory minerals and their weathering products, and water analysis have been performed only on samples from the Akongo site.

Undisturbed soil samples were collected in the different horizons. After impregnation with epoxy resin, samples were thin-sectioned and polished, and studied by scanning electron microscopy (STREOSCAN 250 CAMBRIDGE coupled with a PGT SYSTEM III energy dispersive spectrometer). Backscattered electron imaging was used. Quantitative elemental analysis was done with an automated CAMEBAX SX50 microprobe analyser. An accelerating voltage of 15 kV, a specimen current of $10 \cdot 10^{-9}$ A and an electron beam focused to approximately $1 \mu\text{m}$ were used throughout. All measurements were made using a 30 sec livetime counting time period. Data processing was carried out using the PAP program (POUCHOU and PICHOR, 1984). The limit of detection is approximately 0.2 wt% element for the elements reported here.

Ultra-thin sections of the Ce-enriched zones of the white seams have been studied by transmission electron microscopy (PHILIPS 420 TEM/STEM coupled with a LINK AN 10000 energy dispersive spectrometer). The electron diffraction patterns were obtained from a sample area about $0.17 \mu\text{m}^2$.

Heavy REE-bearing minerals of the 50–200 μm particle-size fraction of the saprolite and weathered syenite were separated by densimetric and magnetic methods. Heavy minerals grains were observed by SEM and REE contents were analysed with the CAMEBAX SX 50. Florencite in the heavy mineral fraction of the weathered syenite was analyzed by x-ray diffraction with $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation at a scanning speed of $2\theta/\text{min}$.

REE of water from the marsh located between Akongo hills were analyzed by isotope dilution with a 206 SA CAMECA mass spectrometer at CRPG (Nancy) following the method of MICHARD et al. (1983). One pore-water and two surface-waters were analyzed.

The amount of REE in soil and weathered rock samples of Akongo and Goyoum was determined by ICP (JY 48P Spectrometer) at CRPG (Nancy) using the GOVINDARAJU and MEVELLE (1987) method. Powdered soil or rock samples were decomposed by fusion with LiBO_2 . The fusion products were dissolved in a complexing acid solution which was passed through cation-exchange column in which only the REE are fixed. The resins were then washed with HNO_3 (2 M) to remove all elements other than the REE. The REE are eluted with 7.25 M HNO_3 and analyzed by ICP.

Soil sampling

Akongo profile. Two successive samplings were performed. The first sampled the five main horizons of the pit. In this case, REE contents are average values for each horizon. The second was a more detailed sampling of the saprolite and mottled horizon during a second

mission to the Akongo site. The latter sampling was conducted according to colors of the different horizon zones (these colors represent either Fe-oxide accumulation or Fe impoverished zones), and according to the main features of the horizon structures (especially white seams).

Goyoum profiles. Twenty to thirty samples from the various materials described above have been collected from pits in each of the three profiles studied.

Water sampling

Water was sampled at the end of the dry season. This water represents drainage from three syenitic hills. The method used to collect pore water is similar to that described by HESSLEIN (1976) and SARAZIN et al. (1976). The principle is based on the equilibration of the chemical potential on both sides of a permeable membrane which limits a container filled with distilled water and placed in sediments during 15 days. Fresh water was sampled with a Swinnex Millipore[®] 0.2 μm microfiltration system. Water was preserved in acidic conditions by addition of two drops of concentrated HNO_3 .

RESULTS

REE distribution in the Akongo and Goyoum profiles

The concentrations of ten REE are listed in Table 1. $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ and Ce/Ce^* ratios have been calculated. The chondrite-normalized patterns along the Akongo profile are reported in Fig. 2. The patterns exhibit LREE enrichment relative to HREE as shown by $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ ratio which varies from 40 to 100. A significant Ce-anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 7.01$) appears at the upper part of the saprolite, just beneath the iron oxide accumulation zone [mottled clay horizon overlain by iron crust, BILONG (1988)]. Up to 810 ppm of Ce have been found. It can be seen in Fig. 2 that this positive Ce-anomaly does not correspond to the maximum of the weathering products.

The variation of Ce/Ce^* as a function of depth and nature of materials within the profiles from Goyoum are shown in Fig. 3. REE contents, Ce/Ce^* , and La/Yb ratios are reported in Table 2. The patterns exhibit a less pronounced LREE enrichment relative to HREE ($(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$ varying from 3 to 13). However, as in the Akongo profile, the positive Ce-anomaly is again situated at the top of the saprolite, just below the iron-oxide accumulation zone (ferruginous nodular horizon), regardless of the location of the profile on the slope and the relative thickness of the different horizons [Ce/Ce^* is close to 4 in the top profile (A) and the bottom profile (C), and is about 8 in the middle-slope profile (B)].

Detailed REE distribution in the lower part of the Akongo profile

In order to get deeper insight in the way the REE distribution and especially the Ce-anomaly are related to the type of materials, more detailed observations have been carried out at the transition between saprolite and iron-oxide accumulation zone of the Akongo profile which exhibits both the highest Ce content and Ce-anomaly (Fig. 4). Syenite-normalized REE patterns are presented according to the different color zones of the lower (LS) and upper (US) part of the saprolite and according to the different materials and structures such as white domains (WD) and red domains (RD) of the lower part of the mottled clayey-ferruginous horizon, and white clayey seams (S). A chondrite-normalized REE pattern

Table 1 : Concentrations of ten REE (ppm) from the Akongo lateritic profile (from BILONG, 1988).
 Ce-anomaly = $Ce/Ce^* = (3Ce/Ce_{ch}) / (2La/La_{ch} + Nd/Nd_{ch})$
 Also listed are $(La/Yb)_{ch} = (La/La_{ch}) / (Yb/Yb_{ch})$ ratio which indicates the REE fractionation.

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	ΣREE	$(La/Yb)_{ch}$	Ce/Ce*
loose nodular horizon	67.90	129.71	46.64	7.16	1.65	5.87	2.74	1.72	1.23	0.29	264.91	41	0.87
iron crust	70.67	141.42	52.42	7.75	1.83	6.30	2.33	1.35	0.72	0.18	284.97	72	0.90
mottled clay zone	62.64	116.67	57.27	8.89	2.15	5.25	2.21	0.90	0.57	0.09	256.64	81	0.81
saprolite (top)	49.78	810.18	47.38	6.95	1.80	12.13	2.40	1.38	0.45	0.17	932.62	81	7.01
saprolite (bottom)	94.80	206.98	91.30	14.35	3.39	7.58	2.94	1.04	0.69	0.10	423.17	101	0.94
weathered syenite	53.65	132.63	64.81	10.45	2.83	7.90	3.27	1.44	1.02	0.21	278.21	39	1.02

Table 2 : Concentrations of ten REE (ppm) from the Goyoum profiles. $(La/Yb)_{ch}$, Ce/Ce* are explained in Table 1.

Profil A	depth (m)	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	EREE	$(La/Yb)_{ch}$	Ce/Ce*
●	0.05	8.98	28.62	6.78	1.87	0.54	1.60	1.61	0.97	1.08	0.24	52.29	6.1	1.43
★	0.05	31.09	73.98	25.71	5.46	1.07	4.42	4.74	2.74	3.12	0.44	152.77	7.3	1.05
◆	1.35	11.05	20.08	9.05	2.50	0.64	2.11	2.44	1.41	1.48	0.29	51.05	5.5	0.80
◇	1.35	17.34	49.45	14.12	3.23	0.79	2.70	2.73	1.58	1.81	0.30	94.05	7.0	1.26
■	1.95	9.32	38.21	7.85	2.08	0.65	2.01	2.28	1.34	1.41	0.24	65.39	4.9	1.80
●	2.65	16.87	26.05	12.21	2.66	0.95	2.20	2.24	1.17	1.20	0.24	65.79	10.3	0.70
◇	2.65	12.59	37.92	10.03	2.16	0.39	1.79	1.81	1.00	1.15	0.18	69.02	8.0	1.34
★	2.65	38.55	140.38	33.45	6.89	1.46	5.70	4.79	2.61	2.94	0.43	237.20	9.6	1.60
■	3.35	9.88	18.72	10.07	2.45	0.64	2.16	2.79	1.67	1.80	0.30	50.48	4.0	0.81
★	3.35	22.61	79.59	20.81	3.95	0.81	3.12	3.26	1.86	2.09	0.29	138.39	8.0	1.53
■	3.95	10.91	18.63	10.65	2.77	0.96	2.61	3.06	1.78	1.88	0.32	53.57	4.3	0.73
◇	3.95	22.63	57.78	21.33	4.22	0.88	3.48	4.09	2.37	2.68	0.36	119.82	6.2	1.10
△	3.95	34.41	117.05	31.50	6.34	1.46	5.29	5.29	3.05	3.40	0.48	208.27	7.4	1.48
□	4.85	39.00	223.25	21.89	4.77	1.40	4.86	4.70	2.87	3.21	0.53	306.48	8.9	2.67
◇	4.85	36.04	90.68	26.46	5.30	1.29	4.52	4.31	2.52	2.91	0.49	174.52	9.1	1.13
△	4.85	34.69	111.61	28.61	5.92	1.39	4.86	5.02	2.92	3.39	0.43	198.84	7.5	1.42
□	5.85	19.18	136.29	12.97	2.85	1.03	2.96	2.60	1.44	1.65	0.26	181.23	8.5	3.23
◇	5.85	17.13	87.21	14.57	3.24	0.76	3.12	3.25	1.94	2.26	0.38	133.86	5.6	2.24
□	8.85	35.95	41.21	26.96	5.67	0.79	4.71	5.22	2.70	3.04	0.44	126.69	8.7	0.51
□	10.75	45.60	60.42	37.80	7.87	1.25	5.97	4.81	2.22	2.54	0.38	168.86	13.2	0.58
Profil B														
★	0.05	11.43	40.64	9.70	2.61	0.41	2.72	3.58	2.37	2.78	0.35	76.59	3.0	1.56
★	0.15	13.62	48.85	11.67	3.04	0.42	2.95	4.09	2.65	3.13	0.44	90.86	3.2	1.57
★	0.30	12.64	46.97	11.21	2.66	0.59	2.64	3.79	2.42	2.88	0.41	86.21	3.2	1.62
★	1.05	23.09	99.11	16.36	4.70	1.15	4.73	3.56	2.53	2.86	0.56	158.65	5.9	1.94
△	1.90	25.43	77.58	23.44	6.76	1.53	6.07	5.25	3.58	4.08	0.73	154.45	4.6	1.32
★	1.90	27.84	94.87	23.96	6.70	1.35	5.94	4.46	2.97	3.31	0.60	172.00	6.2	1.49
△	2.85	23.44	70.50	17.98	5.13	0.93	5.10	4.40	3.07	3.46	0.68	134.69	5.0	1.34
★	2.85	26.78	110.67	21.64	5.88	1.29	5.74	4.45	3.02	3.44	0.65	183.56	5.7	1.83
●	3.25	14.44	24.71	11.39	2.71	0.72	2.16	2.15	1.35	1.49	0.28	61.40	7.1	0.76
△	3.25	26.13	84.12	19.73	5.54	1.23	5.45	4.41	3.05	3.47	0.71	153.84	5.5	1.44
★	3.25	25.48	106.68	21.09	5.87	1.33	5.86	4.41	3.01	3.49	0.68	177.90	5.4	1.85
●	4.25	17.06	27.03	14.52	3.05	1.02	2.67	2.74	1.72	1.96	0.28	72.05	6.4	0.70
■	4.25	17.95	32.33	16.22	3.81	1.09	3.22	3.75	2.23	2.50	0.42	83.52	5.3	0.78
◇	4.25	26.14	76.35	19.49	5.39	1.29	5.16	4.16	3.00	3.39	0.69	145.06	5.7	1.31
■	4.95	17.39	27.69	18.86	4.28	0.78	3.57	4.76	2.90	3.34	0.39	83.96	3.8	0.67
●	4.95	19.75	30.62	20.76	4.97	1.08	4.14	4.66	2.75	3.51	0.56	92.80	4.1	0.66
◇	4.95	25.05	63.06	19.06	5.35	1.35	5.13	4.54	3.20	3.66	0.69	131.09	5.0	1.13
△	5.45	30.37	123.59	26.60	7.23	1.62	7.04	5.92	3.99	4.54	0.83	211.73	4.9	1.78
□	6.05	8.58	147.20	8.57	2.12	0.52	2.88	2.42	1.69	1.92	0.28	176.15	3.3	7.32
□	6.85	15.74	174.92	16.48	3.87	0.95	4.23	4.03	2.54	2.94	0.42	226.12	3.9	4.70
◇	6.85	18.38	44.72	17.61	4.25	0.90	3.88	4.99	2.94	3.31	0.49	101.47	4.1	1.05
□	9.85	15.48	50.35	15.67	3.78	0.62	3.57	4.42	2.67	3.05	0.41	100.02	3.7	1.39
Profil C														
★	0.55	21.91	97.99	17.92	3.84	0.63	3.71	3.94	2.51	2.94	0.47	155.86	5.5	1.98
●	1.85	14.29	55.50	13.76	3.15	0.78	2.51	2.43	1.29	1.43	0.22	95.36	7.3	1.67
△	1.85	35.35	99.74	35.19	7.28	1.22	5.64	5.56	3.33	3.85	0.58	197.74	6.7	1.21
★	1.85	36.70	151.32	36.41	7.79	1.44	6.29	5.76	3.31	3.78	0.56	253.36	7.1	1.76
△	2.85	40.85	110.47	40.68	8.13	1.67	6.21	5.78	3.33	3.89	0.58	221.59	7.7	1.16
★	2.85	36.71	144.55	34.20	6.99	1.19	5.89	5.56	3.30	3.80	0.56	242.75	7.1	1.70
●	4.40	30.33	47.79	24.98	5.35	1.02	4.12	3.42	1.73	1.81	0.29	120.84	12.3	0.70
◇	4.40	41.36	96.24	36.07	7.03	1.30	5.41	4.89	2.75	3.05	0.46	198.56	10.0	1.02
●	5.65	27.28	48.15	22.44	5.00	0.98	3.82	3.30	1.69	1.81	0.37	114.84	11.1	0.78
◇	5.65	35.96	72.24	30.43	5.99	1.11	4.72	4.70	2.72	3.03	0.42	161.32	8.7	0.88
■	6.35	17.87	46.60	17.01	3.86	0.94	3.10	3.39	2.16	2.45	0.40	97.78	5.4	1.12
●	6.35	23.29	44.47	19.02	4.62	1.02	3.59	4.25	2.65	2.97	0.53	106.41	5.8	0.84
◇	6.35	33.83	82.53	28.27	5.47	1.24	4.35	4.25	2.51	2.79	0.42	165.66	8.9	1.08
□	6.95	19.52	122.96	17.74	3.97	1.25	3.91	4.92	3.32	3.95	0.57	182.11	3.6	2.74
△	6.95	30.47	258.18	27.24	5.57	1.21	5.75	5.32	3.28	3.78	0.52	341.32	5.9	3.69
◇	7.85	21.57	57.83	20.07	4.19	1.19	3.71	4.15	2.97	3.53	0.50	119.71	4.5	1.16
△	7.85	23.31	35.23	24.51	4.96	1.09	3.70	3.89	2.50	2.98	0.48	102.65	5.7	0.64
■	7.85	33.89	54.75	29.78	6.29	1.25	5.23	6.23	3.96	4.55	0.60	146.53	5.5	0.71
□	8.95	22.38	80.35	20.18	4.42	1.46	4.10	4.38	2.61	3.09	0.47	143.44	5.3	1.56
■	8.95	23.33	38.46	23.38	5.45	1.30	4.47	5.93	4.47	5.78	0.84	113.41	3.0	0.70
△	8.95	31.92	46.97	28.67	6.41	1.28	5.27	6.66	4.20	4.74	0.66	136.78	5.0	0.64
□	10.35	29.89	45.53	29.26	6.53	1.27	5.37	6.25	3.91	4.63	0.62	133.26	4.7	0.65

- saprolite
- indurated ferruginous nodules with rock texture
- indurated ferruginous nodules with soil texture
- ◇ soft clayey red yellow materials
- △ soft clayey red materials
- ★ soft clayey yellow materials

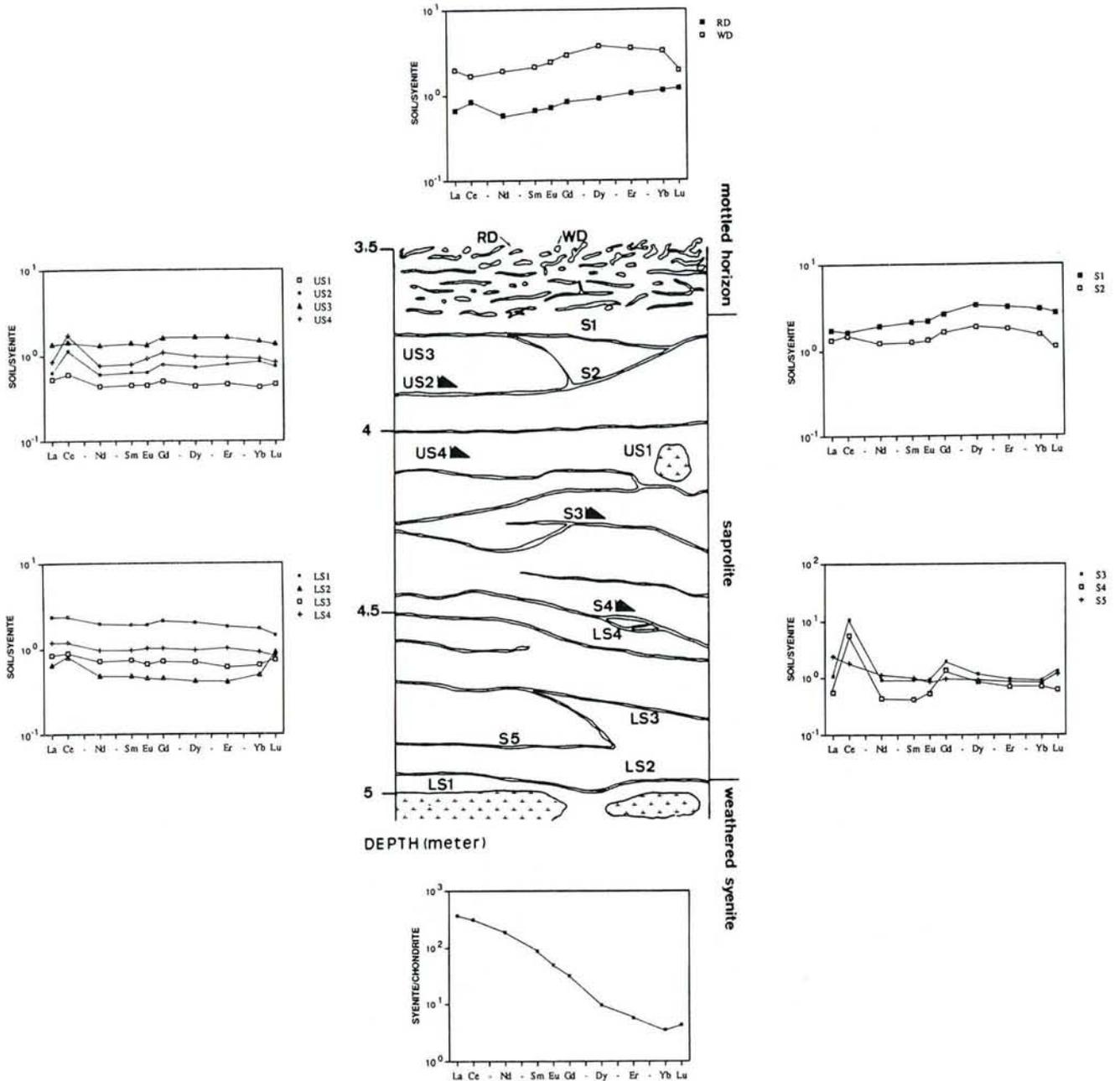


FIG. 4. Detailed REE distribution in the lower part of the Akongo profile. Syenite-normalized patterns are reported with regard to the location of the zones within the profile. Chondrite-normalized pattern is indicated for the weathered syenite. ▲: location of the Ce-anomaly for samples having a $Ce/Ce^* > 1.5$.

is presented for the weathered syenite (WS). REE contents, $(La/Yb)_{ch}$, $(La/Yb)_{sy}$, and Ce/Ce^* ratios of the same samples are reported in Table 3.

As with the majority of igneous rocks, the syenite from the Akongo-Lolodorf group does not show a Ce-anomaly. Chondrite-normalized patterns for ten fresh syenite samples are presented in Fig. 5 (from EDIMO, 1985). The REE contents vary widely from syenite to syenite. These syenites show an enrichment in LREE. Ce/Ce^* ratio is close to one and the $(La/Yb)_{ch}$ ratio varies from 50 to 80. The chondrite-normalized pattern for the studied weathered syenite shows a similar strong fractionation of REE ($(La/Yb)_{ch} = 100$) and no Ce-anomaly ($Ce/Ce^* = 1.01$).

The syenite-normalized patterns of selected samples are discussed in relation to their shape. Five significant types of patterns can be distinguished (Fig. 4):

1. Flat patterns either without or with a very slight LREE enrichment with respect to the weathered syenite (LS1, LS3, LS4, US3). Ce/Ce^* is about 1 and $(La/Yb)_{sy}$ varies from 0.90 to 1.30. The REE content of the different zones which are either higher or lower than those of the weathered syenite corresponds to a different distribution of the REE-bearing minerals in the parent rock.
2. LREE-enriched pattern (S5) with Ce/Ce^* ratios close to 0.85 and the $(La/Yb)_{sy}$ ratio close to 3.

Table 3 : Concentrations of ten REE (ppm) from the different colour and structure zones of the Akongo lateritic profile (saprolite horizon and lower part of the mottled clay horizon). Ce/Ce*, (La/Yb)_{ch} are explained in Table 1. Also listed are (La/Yb)_{sy} = (La/La_{sy})/(Yb/Yb_{sy}) ratio which indicates the REE fractionation related to the weathered syenite (WS).

	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb	Lu	ΣREE	(La/Yb) _{ch}	(La/Yb) _{sy}	Ce/Ce*
WS	82.05	196.77	88.47	13.24	2.88	6.72	2.51	0.97	0.60	0.11	394.21	101	1.00	1.01
LS1	193.52	469.28	175.14	25.26	5.58	14.16	5.05	1.77	1.03	0.16	890.79	138	1.37	1.05
LS2	52.78	157.05	42.19	6.31	1.29	3.03	1.05	0.40	0.30	0.10	264.40	129	1.29	1.32
LS3	70.10	172.35	63.21	9.73	1.94	4.87	1.75	0.59	0.39	0.08	324.93	132	1.31	1.07
LS4	98.37	233.85	84.99	12.59	2.95	6.87	2.43	0.99	0.54	0.09	443.58	134	1.33	1.04
US1	42.76	118.45	37.74	5.81	1.27	3.36	1.07	0.45	0.25	0.05	211.16	126	1.25	1.21
US2	51.94	220.28	52.51	8.23	1.82	5.18	1.79	0.76	0.50	0.08	343.01	76	0.76	1.81
US3	111.39	279.06	118.14	18.44	3.86	10.82	4.09	1.57	0.89	0.15	548.26	92	0.92	1.06
US4	69.24	341.19	67.25	10.30	2.64	7.19	2.43	0.90	0.55	0.09	501.69	93	0.92	2.12
S1	141.70	324.79	169.71	28.64	6.40	17.90	8.53	3.09	1.80	0.30	702.56	58	0.58	0.94
S2	110.03	294.07	108.89	16.75	3.80	10.88	4.66	1.74	0.90	0.12	551.72	90	0.89	1.14
S3	90.98	2106.00	81.84	12.17	2.84	13.59	2.95	0.96	0.56	0.15	2311.89	119	1.19	10.08
S4	44.74	1101.89	37.64	5.53	1.54	9.28	2.14	0.68	0.43	0.07	1203.87	76	0.76	10.84
S5	203.01	364.32	101.97	13.35	2.45	6.58	2.35	0.83	0.49	0.13	695.35	305	3.03	0.85
RD	54.90	164.16	51.40	8.76	2.07	5.66	2.29	1.00	0.68	0.13	290.92	59	0.59	1.29
WD	162.41	329.08	171.03	28.30	7.11	19.63	9.40	3.40	1.98	0.21	732.34	60	0.60	0.86

- Patterns with positive Ce- and Gd-anomalies (S3, S4). The positive Ce-anomaly is very significant (Ce/Ce* = 10). Gd/Gd* is about 2.
- Patterns with a weak positive Ce-anomaly (Ce/Ce* ratios from 1.3 to 2). The other REE are not fractionated when compared to the weathered syenite ($0.8 < (La/Yb)_{sy} < 1.3$). This type of REE distribution is found either close to the weathered syenite (LS2) or at the top of the saprolite within sandy matrix with well-preserved syenite structure (US1, US2, US4).
- HREE-enriched patterns with a weak negative or positive Ce-anomaly (Ce/Ce* varying from 0.9 to 1.5 for S1, S2, RD, WD).

Therefore, the Ce-anomaly is heterogeneously distributed within the upper half of the saprolite. This anomaly seems to be most pronounced within (1) the sandy saprolitic material from the top of the saprolite and (2) some clayey white seams which show both the highest Ce-contents (1100 and 2100 ppm) and the highest Ce/Ce* ratios (about 10).

Weathering petrography

SEM observations have been made on thin-sections of the parent-material and on the lower and upper part of the saprolite, and on some grains about 50–200 μm in size separated from both the weathered syenite (WS) and the lower part of the saprolite (LS1) by densimetric and magnetic methods (Figs. 6, 7, 8). TEM observations have been made on ultrathin sections of Ce enriched zones of halloysitic seams. These observations allow us to follow the evolution of major and REE-bearing accessory minerals as well as the formation of secondary phases during weathering.

Primary mineral weathering

Major minerals:

- Microcline. Among the major minerals, microcline is the most stable. It shows slight weathering along cracks which are filled with kaolinite. It remains as relatively fresh crystals within the saprolite.

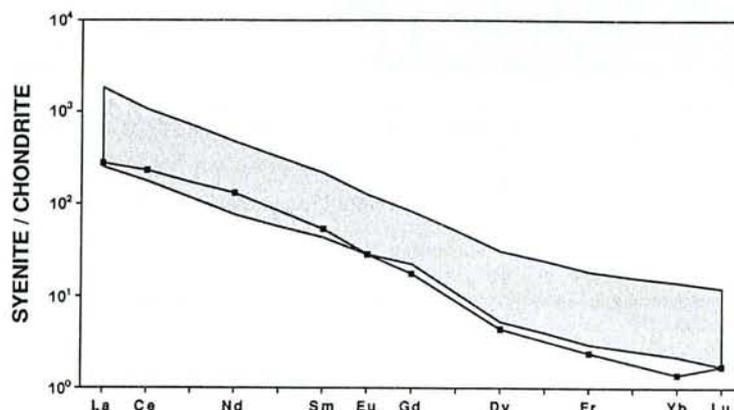


FIG. 5. Range of REE contents of ten Akongo syenite samples (from EDIMO, 1985). Ce/Ce* = 1 and (La/Yb)_{ch} varies from 50 to 80. (■) represents the Akongo pit sample where (La/Yb)_{ch} is about 100 and Ce/Ce* = 1.

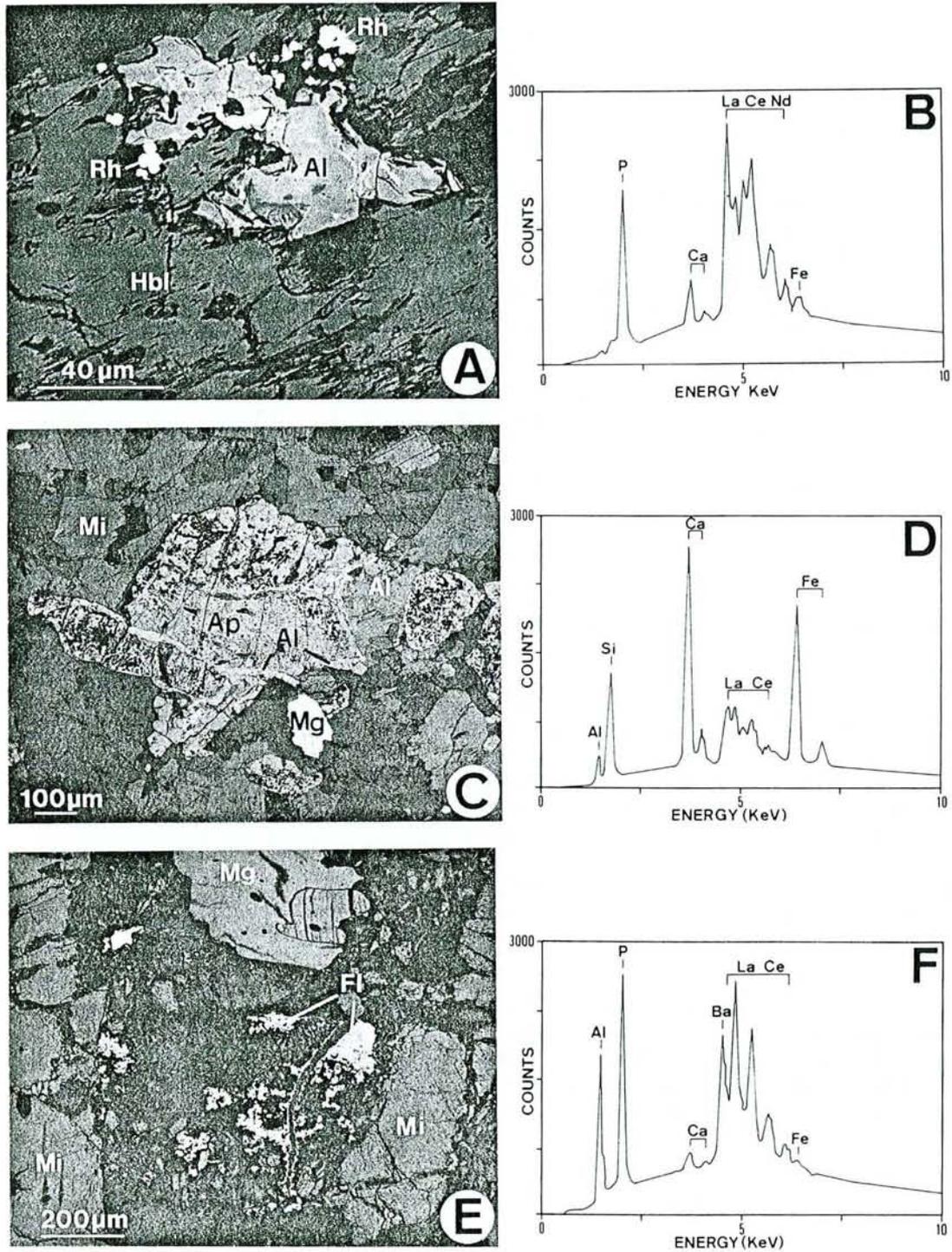


FIG. 6. A—Crystal of allanite (Al) which shows REE-enriched zones (indicated by arrows) and rounded rhabdophane crystals (Rh) included in a hornblende crystal (Hbl). (SEM-backscattered electrons).
 B—Energy dispersive pattern of a rhabdophane crystal.
 C—Thin-section view (SEM-backscattered electrons) of a weathered apatite crystal (Ap) containing allanite crystals (Al). This thin-section was prepared from the least Akongo syenite sample.
 D—Energy dispersive pattern of an allanite crystal.
 E—Thin-section view (SEM-backscattered electrons) of an apatite grain relict composed of aggregated florencite donuts (Fl). These aggregates are crossed by clayey zones remembering the shape of the allanite crystals included in apatite grains shown on the figure 6C. Neighbors are unweathered microcline (Mi) and magnetite crystals (Mg). This thin-section proceeds from a more weathered syenite sample.
 F—Energy dispersive pattern of a florencite donut.

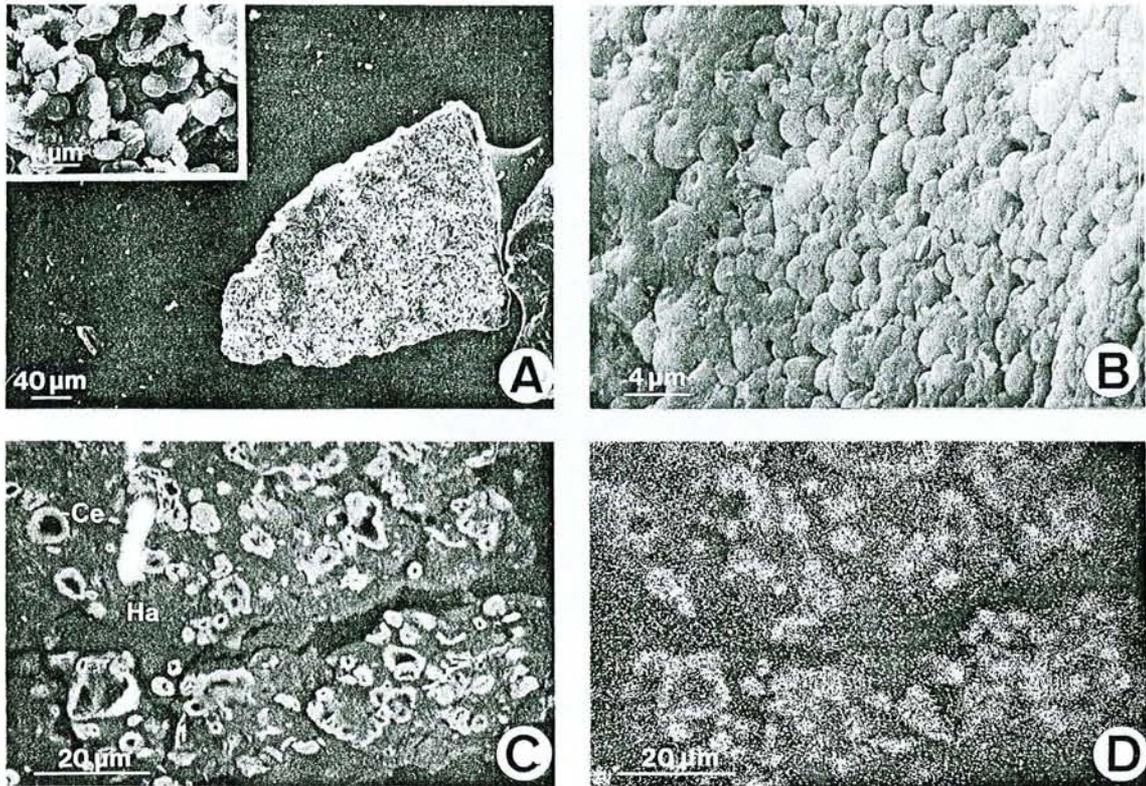


FIG. 7. A—A completely weathered grain composed only of florencite donuts. This grain has been selected by densimetric and magnetic fractionation. A detail of its surface is also shown (SEM-secondary electrons).
 B—Detailed view of the surface of a florencite aggregate showing the characteristic "donut" shape of the florencite grains (SEM-secondary electrons).
 C—Filling of pores by cerianite (Ce) in a halloysitic seam (Ha) of the upper part of the saprolite (SEM-secondary electrons).
 D—X-ray element map of Ce from the same area shown in micrograph 7C.

2. Pyroxene and hornblende. These disappear entirely in the upper saprolite with goethite and hematite pseudomorphs after them. The biotite crystals are weathered into large kaolinite booklets.
3. Magnetite. The crystals are very abundant and occur, within the saprolite, with slight weathering features such as cracks. They are progressively fractured and then destroyed.

REE-bearing accessory minerals:

1. Zircon and sphene. Zircon grains (about 100–200 μm length) are rounded. The sphene crystals are weathered within the saprolite and anatase (TiO_2) is formed.
2. Allanite and apatite. Allanite (Fig. 6B) is the most abundant LREE-bearing mineral in the syenite. The grains, about 50–100 μm in diameter, are evenly distributed in the rock and are associated either with hornblende (Fig. 6A) or with apatite crystals (500 μm to 1 mm length) as shown on Fig. 6C, where allanite crystals are included in a large apatite grain. Although allanite grains are very abundant in the weathered syenite and the lower part of the saprolite, they are absent in upper part. Apatite is observed only in the less weathered syenite, in which the grains show some cracks and large voids (Fig. 6C). The

weathering products are rare small rounded crystals (5–10 μm in diameter) of rhabdophane ($\text{LREEPO}_4\text{H}_2\text{O}$) (Fig. 6D) and widespread florencite [$\text{REEAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$] (Fig. 6F). The relicts of apatite grains (200–600 μm), which are observed in the more weathered rock sample and in the syenitic sand (LS1) either on thin-sections (Fig. 6E) or on magnetically selected grains (Fig. 7A and B), are transformed into florencite which has been identified by X-ray diffraction. The florencite grains have a "donut"-like shape about 2–4 μm in diameter and form highly porous aggregates. Florencite donuts are similar to those described by SAWKA et al. (1986) on weathering products of Lachlan Fold Belt granite (Australia). These aggregates are crossed by clayey zones (Fig. 6E) which trace the location of the allanite crystals previously located into the apatite. Occurrences of isolated crystals or chains of florencite donuts have also been observed. These isolated crystals are more hydrated and the Al content is higher than in aggregated grains, according to microprobe analysis (37% compared to 28% of Al_2O_3). REE analysis in aggregated and isolated crystals show no Ce-anomaly but there is a depletion of LREE from La to Sm (Fig. 9) in crystals with high aluminum contents. Thorium is often associated with the REE within the same accessory minerals. A thorianite

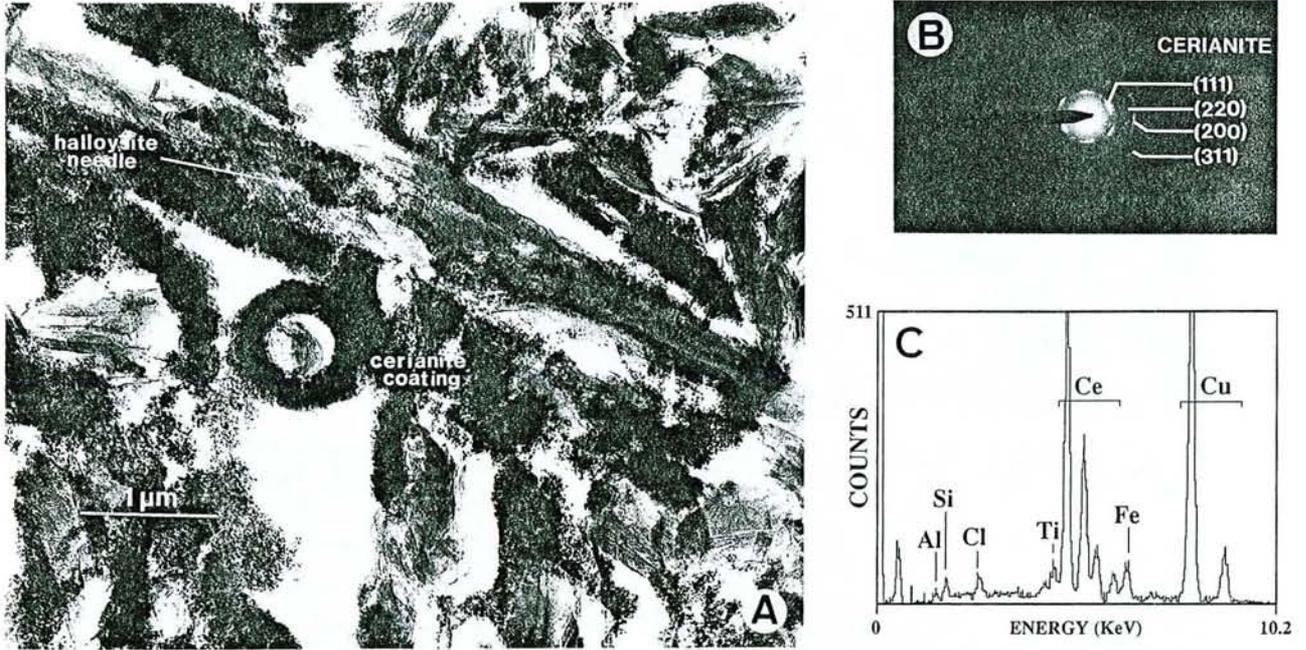


FIG. 8. A— Halloysite needles with cerianite coating (TEM).
 B— Electron diffraction pattern of cerianite.
 C— Energy dispersive pattern of cerianite.

(ThO₂) crystal about 10 μm in diameter has also been observed in the weathered syenite.

Occurrence of cerianite. Cerianite is observed without a systematic relationship to primary REE-bearing phases. In the Ce-enriched clayey white seams located in the upper part of the saprolite (S4), cerianite has been identified by X-ray diffraction and electron diffraction (Fig. 8B). Electron microprobe analysis and dispersive energy pattern (Fig. 8C) indicate that cerium is the only REE present with Al, Si and a small amount of Fe. La, Sm, Nd, and Th are beneath the detection limit of the electron microprobe. The highest CeO₂ content is 37 wt% (Fig. 10). The Ce content is higher near the pore walls and decreases towards the clayey zones. Cerianite and halloysite fill some seam pores as shown in Fig. 7C and D. The electron image (Fig. 8A) shows the very fine-grained cerianite crystals coating the halloysite needles (1–10 μm in length). The cerianite grains have a slight orientation

as indicated by the diffuse spots on the electron diffraction pattern (Fig. 8B).

Water analysis

The chondrite-normalized REE patterns of the pore water and the two surface water samples are shown in Fig. 11. LREE contents (Table 4) in the pore water are 20 times that of the surface water while Fe²⁺ contents, determined by ICP, are 100 times greater (2 mg/l in surface water, 250 mg/l in pore water). ELDERFIELD and SHOLKOVITZ (1987) have observed a similar increase of REE contents in pore water from reducing nearshore sediments of Buzzard Bay with respect to

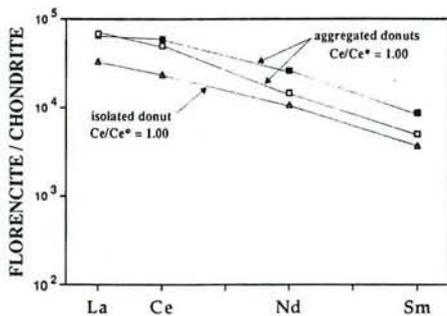


FIG. 9. Chondrite-normalized patterns for microprobe analysis of aggregated and isolated donuts of florencite.

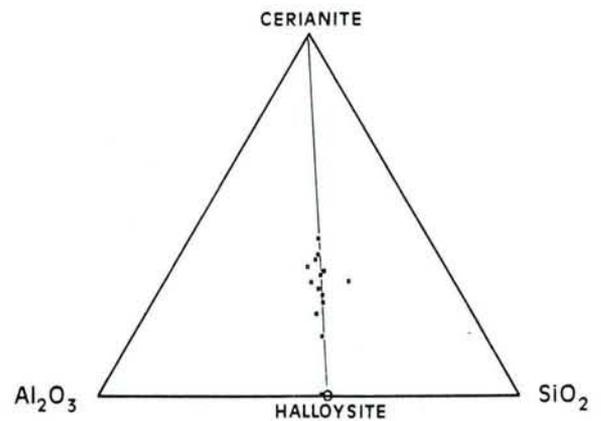


FIG. 10. Microprobe analysis results for CeO₂, Al₂O₃, and SiO₂ from several Ce-enriched zones located within white seams are reported on a ternary diagram to show that there is an admixing between two mineral phases: cerianite and halloysite.

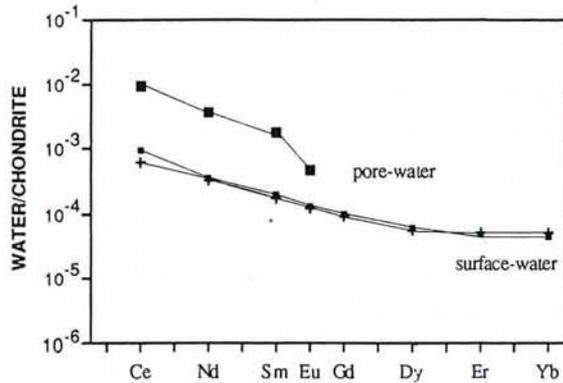


FIG. 11. Chondrite-normalized patterns for the pore water and the surface water samples.

the REE content of seawater. Syenite-normalized patterns for the surface water show that it is enriched in HREE (Fig. 12).

DISCUSSION

REE behavior within lateritic profiles

General trends. According to NESBITT (1979) and HUMPHRIS (1984), the mobilization of the REE during weathering processes results from different factors related to the parent rock mineralogy, specifically the distribution of the REE in the primary bearing minerals, the stability of these minerals during weathering, and their abundance in the parent material. It is generally agreed that LREE are less mobile than HREE and there is a consequent enrichment in the LREE relative to the HREE in the soil samples. The La/Yb ratio is generally used to quantify this fractionation. If we consider EDIMO's (1985) data for the Akongo syenite, the different zones of the lateritic profile exhibit a pronounced fractionation (Figs. 2 and 4). The weathered syenite and the sandy matrix of the saprolite show a relative LREE enrichment ((La/Yb)_{ch} of 100 to 140), whereas an increase of HREE content relative to LREE is observed in the white seams of the top of the upper part of the saprolite, the mottled horizon, the iron crust, and the nodular horizon ((La/Yb)_{ch} ratios of 80 to 40). The syenite-normalized patterns (Fig. 4) of the white seams and the bottom of the mottled horizon show a net increase of HREE, which may be due to the accumulation of HREE-bearing grains such as zircon while LREE included in less resistant minerals such as allanite and apatite are leached away and accumulated as florencite or rhabdophane in other parts of the profile. Therefore, among the mobilized REE, the major part of the LREE is rapidly precipitated as secondary phosphate minerals whereas HREE are leached away as soluble complexes. The solubility of HREE is en-

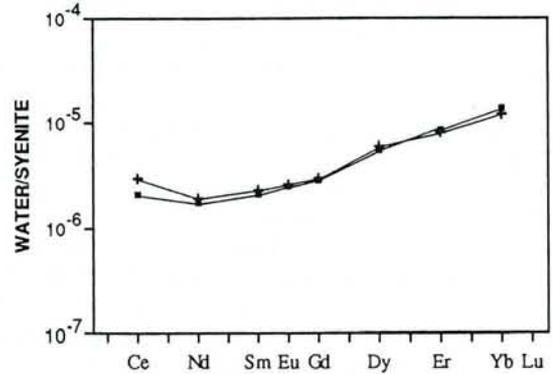


FIG. 12. Syenite-normalized patterns for the two surface water samples showing the HREE enrichment with regard to syenite.

hanced by the formation of more stable complexes such as carbonate, fluoride, oxalate (MICHARD et al., 1987; CANTRELL and BYRNE, 1987). Furthermore, H₂CO₃ is the most important aggressive agent in soil and can play a major role in the mobilization of HREE. This is emphasized by the syenite-normalized patterns of surface water (Fig. 12) which show a HREE-enrichment.

Behavior of Ce. The less weathered parent-rocks do not show a positive Ce-anomaly. In all the studied profiles on the Goyoum site as well as on the Akongo site, the positive Ce-anomaly is always located beneath the zone of iron oxide and oxihydroxide accumulation. These anomalies are independent of the parent rocks and the location results from differentiation within the profiles. Detailed study of the Ce distribution within the Akongo profile shows that the highest Ce contents and Ce anomalies are situated in the non-feruginous seams and associated with the porosity of the white seams where halloysite needles precipitate. RANKIN and CHILDS (1976) observed, for some soils in New Zealand, that Ce anomalies (from 2 to 10) are related to the presence in soil of Fe-Mn concretions. Our study shows that it is not always the case and that iron and cerium can behave differently within lateritic environments.

Weathering of REE-bearing accessory minerals

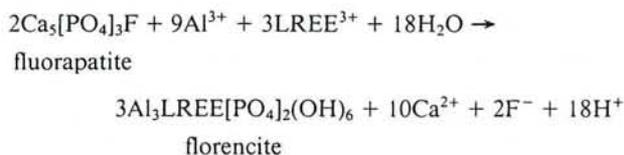
Although the parent-rocks have REE contents around 150–300 ppm, the weathering processes lead to different Ce accumulations between the Akongo profile (up to 2000 ppm found within the accumulation zones) and the Goyoum profiles (up to 200 ppm). The difference is related to the influence of the primary LREE-bearing minerals on the mobilization of LREE. Allanite is the most important REE-bearing accessory mineral in the Akongo syenite whereas monazite is dominant in the Goyoum gneiss. PETIT et al. (1985) have

Table 4 : REE concentrations (ppb) of the pore-water and the two surface water samples from the Akongo marsh.

	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Er	Yb
pore-water	6.10	1.75	0.28	0.02	-	-	-	-
marsh water 1	0.410	0.154	0.027	0.0072	0.019	0.014	0.0083	0.0083
marsh water 2	0.591	0.171	0.030	0.0076	0.020	0.015	0.0078	0.0072

shown that irradiation enhances the dissolution rate of the accessory minerals such as allanite and monazite. The dissolution kinetics of both minerals depend on metamictization processes. Metamictization is due to self-irradiation of the crystal, which leads to a disordering of the structure, therefore metamictization is proportional to (1) the U and Th contents of the crystals and (2) time. Although monazite contains more U and Th than allanite, the monazite crystals are not metamictized. Indeed, there is a healing of the crystal in which the lattice recovers its initial structure after alpha-recoil damage (EYAL and KAUFMAN, 1982). The Akongo syenite is Precambrian (800 Ma in age), and the great age allows sufficient time to damage extensively the allanite lattice, which results in rapid dissolution. Therefore the LREE from allanites from the Akongo profile can be mobilized and be either precipitated as phosphates or oxide (especially for Ce) or be leached away. In the Goyoum profiles, monazite remains as slightly weathered detrital grains. There is not enough leached LREE to produce Ce contents as high as those encountered in the Akongo profile.

In the Akongo profile, the fate of the REE depends strongly on the weathering kinetics of the REE-bearing minerals. The allanite and apatite crystals are broken down by hydrolysis. The LREE^{3+} and PO_4^{3-} released from the dissolution of both species participate in the formation of secondary phosphates such as widespread florencite donuts according to the reaction:



In this reaction, apatite crystals are replaced by florencite donuts in the form of scattered donuts either isolated or in chains. It is important to point out that these donuts have no Ce-anomaly. Therefore, when LREE are incorporated into florencite crystals, Ce has the same behavior as the other REE.

The LREE content in groundwater depends on the equilibrium conditions between the florencite and the aqueous phase. The availability of LREE increases when allanite is more abundant than apatite within the parent rock.

The REE can remain in soil by adsorption on clay surfaces or take part in the growth of other REE-bearing crystals. The first mechanism is supported by works of several authors (ROALDSET, 1974; AAGAARD, 1974), who have clearly demonstrated that high REE concentrations in sedimentary clays are due to adsorption processes. The second mechanism is illustrated in an interesting experimental study (JONASSON et al., 1988), which shows that the adsorption of either HREE on crystalline LREE phosphates (monazite or rhabdophane), or LREE on crystalline HREE phosphate (xenotime) leads to the formation of new mineral phases on the phosphate surfaces such as HREE xenotime on monazite or LREE rhabdophane on xenotime.

The precipitation of CeO₂ and the mechanisms responsible for its concentration in the Akongo profile

Although trivalent cerium can be involved in the processes discussed above (incorporation within secondary minerals,

adsorption on clay surfaces), the change in its oxidation state results in behavior different from that of the other REE. The presence of cerianite in the Akongo profile indicates that Ce occurs in its tetravalent state. In this profile, the positive Ce-anomalies are situated only within the saprolite and encountered in only two situations: the most important anomaly ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = 10$) is located in some white clayey seams of the middle part of the saprolite (between 4 and 4.5 m deep) whereas the weaker anomalies ($\text{Ce}/\text{Ce}^* \leq 2$) occur in some sandy matrix samples from the top of the saprolite (Fig. 4).

The cerianite precipitation is interpreted as the result of the seasonal fluctuation of the groundwater table, which operates as a redox front. BILONG (1988) observed that the presence of a relatively impermeable basement induced the formation of a groundwater table and the flooding of the saprolite to the bottom of the mottled horizon during the wet periods (chiefly from March to July and from September to October).

The presence of the groundwater table has two main effects: (1) Flooding of the saprolite leads to the breakdown of the allanite and apatite crystals. Among the leached LREE, the major part is precipitated mainly as florencite, which is present in the saprolite. Another part can be adsorbed on clay surfaces. However the solution at equilibrium still contains REE at very low concentration, (2) flooding leads to anaerobic conditions which induce the mobility of certain cations in their low-valence state.

In order to understand the behavior of Ce under different redox conditions, we can compare Ce and Fe. The solution in equilibrium with the solid phases of the soil contains divalent iron and trivalent cerium. However, if the precipitated oxides are considered, cerium and iron behave differently; cerianite is found precipitated with halloysite in the clayey aggregates of the almost iron-oxide-free white seams.

The dynamics of the soil solution are controlled by the different pore distributions in the sandy matrix and in the seams. When the water level falls, the run-off of water in the very porous syenitic sand is probably much faster than in the clayey seams, where water remains a longer time in the smallest pores. When the groundwater has almost disappeared from the saprolite [i.e., at the beginning of the main dry season (from December to March)], water is retained only in the smallest pores of the saprolite and in the vicinity of the clayey seams. The largest pores of the saprolite contain soil atmosphere and especially CO₂ and O₂. During this period, water seepage and drainage probably takes place at the interface between clayey seams and the sandy matrix.

During this final phase of discharge and falling of the water table, water occurs only within the cracks and the pores of the seams. Ce and Fe behave differently in these domains. The Eh-pH diagram (Fig. 13), constructed with the data listed in Table 5, allows an explanation on the differential mechanisms. The diagram shows the stability fields of the cerianite (CeO₂) and goethite (αFeOOH). The stability fields of Cerianite (Ce₂(CO₃)₃ · 8H₂O) and siderite (FeCO₃) are also shown for $pP_{\text{CO}_2} = 3$. Goethite represents the stable iron hydroxide which directly precipitates in this lateritic soil. The boundaries between the solid phases and the soluble cations are drawn for an activity of 10⁻⁵ M for dissolved Fe²⁺ and activity ranges included between 10⁻⁶ and 10⁻⁹ M for Ce³⁺. The order of magnitude of concentrations of Ce³⁺ and Fe²⁺ in groundwater have been chosen in accordance with the

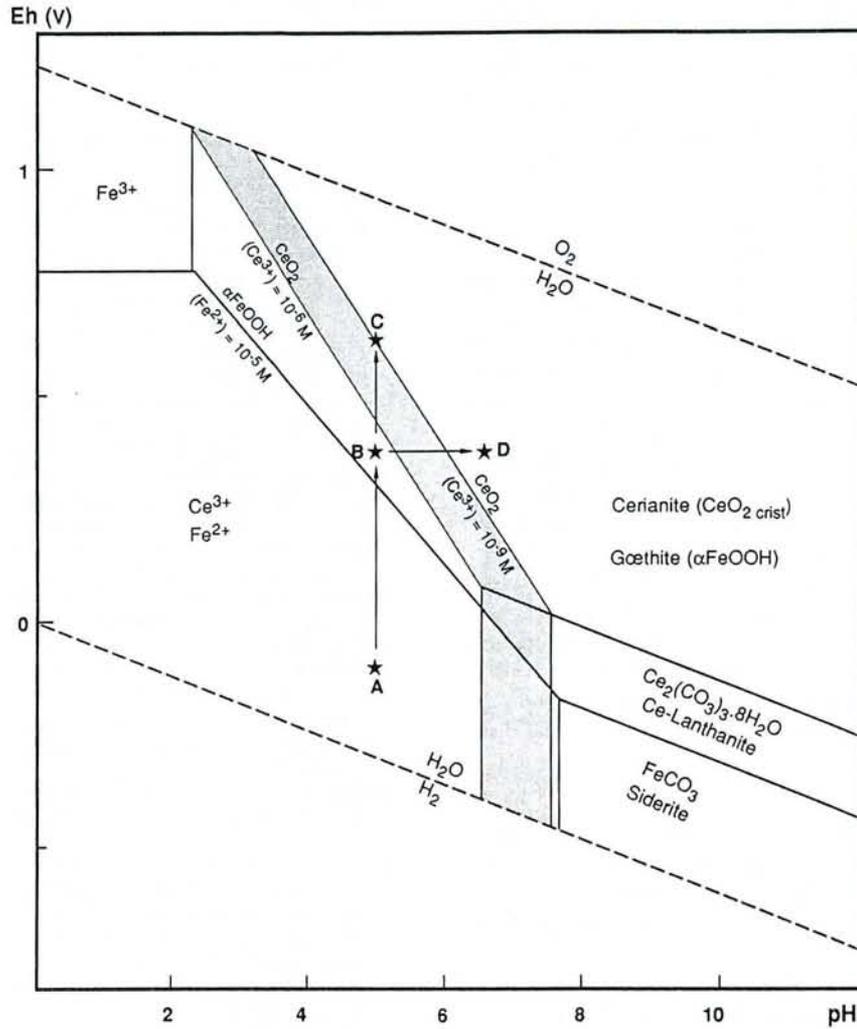


FIG. 13. Stability field of cerianite (CeO_2), Ce-lanthanide ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), goethite (αFeOOH), and siderite (FeCO_3) predicted from equilibrium constants $\log K_0$ reported in Table 5. The range of the dissolved Ce^{3+} activity is included between 10^{-6} and 10^{-9} M, the activity of Fe^{2+} is 10^{-5} M, and $pP_{\text{CO}_2} = 3.0$. The speciation for both species are not taken into account.

analyses of the Akongo marsh water. Point A of Fig. 13 represents the redox conditions allowing the stability of Fe^{2+} and Ce^{3+} in soil solution at pH 5.0 and slightly negative Eh (about -0.1 V). When the water table falls, water is held at

the interfaces between the clayey seams and the syenitic sand. If aerated conditions return in the sandy matrix, diffusion of O_2 into the water located at the interfaces will occur. An Eh increase will result, which will induce the precipitation of

Table 5 : Selected stability constants used to construct the simple stability field diagram (Fig. 13)

reactions	$\log K_0$	
1) $\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CeO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^-$	-21.32	(a)
2) $2\text{Ce}^{3+} + 3\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O} = \text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+$	-17.96	(b)
3) $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \alpha\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$	-14.89	(c)
4) $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^+ + \text{e}^-$	-13.03	(d)
5) $\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeCO}_3 + 2\text{H}^+$	-7.46	(d)

(a) calculated from free energy data of SCHUMM et al. (1973) compiled by BROOKINS (1983).

(b) calculated from free energy data of ESSINGTON and MATTIGOD (1985).

(c) calculated from free energy data of TARDY and NAHON (1985).

(d) calculated from free energy data of ROSSINI et al. (1952) compiled by GARRELS and CHRIST (1965).

goethite (point B). The Fe^{2+} activity will decrease whereas the Ce^{3+} activity will remain unchanged. The precipitation of goethite as very fine coatings will occur on the walls of the white halloysitic seams and in their large fissural pores. When the soil solution is almost exclusively located in the pores of the seams and when the oxidizing conditions are maximum, Ce^{4+} will be precipitated as cerianite and fill up the aggregate pores, as shown on Fig. 7C.

After the main stage of oxidation which induces the goethite formation, there are various plausible ways of precipitating CeO_2 : (1) A quick diffusion of O_2 in the water held by the aggregate pores can lead to the redox conditions of point C (Fig. 13) and (2) a rise in pH of the confined water, which could be caused by a decrease of the P_{CO_2} and an increase in the ionic strength of the solution, can lead to the cerianite precipitation without an Eh increase (point D).

In order to assess the water volume which must pass through the clayey white seams with an apparent density of about 1.8 g/cm^3 (to produce a 2000 ppm Ce content) the following assumptions can be considered: (1) The groundwater Ce content is the same as that of the reducing marsh sediment pore water (i.e., $6 \mu\text{g/l}$), (2) all the groundwater cerium is precipitated, (3) the CeO_2 formation occurs after precipitation of secondary phosphates which do not indeed exhibit a Ce-anomaly, and (4) equilibrium conditions are realized. The result is a water/rock ratio of about $6 \cdot 10^8 \text{ l/m}^3$.

CONCLUSIONS

1. Positive Ce-anomalies have been observed on chondrite-normalized REE patterns in four lateritic profiles from Cameroon. They are all located in the upper part of the saprolitic horizon beneath an iron oxide accumulation zone.
2. In the Akongo profile, where the Ce content is the highest (2000 ppm), it is shown that Ce is present as cerianite (CeO_2) which is coating halloysite needles in white clayey seams.
3. In this latter profile, the REE accessory minerals from the syenite (allanite, apatite, and sphene) are strongly weathered in the bottom of the saprolite and they have not been observed higher in the profile. Florencite and rhabdophane are newly-formed phases in the laterite.
4. Monazite, remaining in the Goyoum profile, is more resistant to strong weathering than allanite. Metamictization of allanite enhances the dissolution process.
5. Precipitation of cerianite at the top of the saprolite is due to the dynamics of the soil solution which, during the runoff of the water, induce oxygen transport into the pores of the clayey seams and the oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} .

Acknowledgments—We are most grateful to the Yaoundé University staff and ORSTOM for facilitating the sampling at the Akongo site. The study on the Goyoum profiles has been supported by a C.E.A. (Commissariat à l'Énergie Atomique) grant to Jean-Pierre Muller. Professor A. Herbillon is gratefully acknowledged for his thoughtful review of the manuscript. D. Nahon, W. S. Fyfe, J. I. Drever, and G. Sullivan are thanked for their reviews. Michel Doirisse, Jean-Marie Claude, Alain Kohler, and Françoise Elsass are thanked for their technical assistance with thin-plate preparation, electron microprobe analyses, and the scanning and transmission electron mi-

croscopy. This project has been partly supported by a DBT-INSU grant (AP 89/3828).

Editorial handling: J. I. Drever

REFERENCES

- AAGAARD P. (1974) Rare earth elements adsorption on clay minerals. *Bull. Group. Franç. Argiles* **26**, 193–199.
- DE BAAR H. J. W., GERMAN C. R., ELDERFIELD H., and VAN GAANS P. (1988) Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1203–1219.
- BALASHOV Y. A., RONOV A. B., MIGDISOV A. A., and TURANSKAYA N. V. (1964) The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochem. Intl.* **10**, 951–969.
- BILONG P. (1988) Génèse et développement des sols ferrallitiques sur syénite alcaline potassique en milieu forestier du centre-sud Cameroun. Comparaison avec les sols ferrallitiques développés sur roches basiques. Ph.D. dissertation, Univ. of Yaoundé.
- BOCQUIER G., MULLER J. P., and BOULANGE B. (1984) Les latérites. Connaissances et perspectives actuelles sur les mécanismes de leur différenciation. In *Livre jubilaire de l'Association Française pour l'Etude du Sol* (ed. A.F.E.S.), pp. 123–138.
- BONNOT-COURTOIS C. (1981) Géochimie des terres rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Ph.D. dissertation, Univ. of Orsay, Paris.
- BROOKINS D. G. (1983) Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25°C and one bar pressure. *Geochem. J.* **17**, 223–229.
- CANTRELL K. J. and BYRNE R. H. (1987) Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597–605.
- DUDDY J. R. (1980) Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* **30**, 363–381.
- EDIMO A. (1985) Le massif syénitique d'Akongo-Lolodorf (Sud-Cameroun). Interprétation des anomalies radiométriques. Comparaison avec l'arc syénitique Mont des Eléphant-Rocher du Loup. Ph.D. dissertation, Univ. of Orléans.
- ELDERFIELD H. and SHOLKOVITZ E. R. (1987) Rare earth elements in the pore-waters of reducing nearshore sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.* **82**, 280–288.
- ELDERFIELD H., HAKWESWORTH G. H., and GREAVES M. J. (1981) Rare earth elements geochemistry of oceanic ferromanganese nodules and associated sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 513–528.
- ESSINGTON M. E. and MATTIGOD S. V. (1985) Lanthanide solid phase speciation. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **49**, 1387–1393.
- EYAL Y. and KAUFMAN A. (1982) Alpha-recoil damage in monazite: preferential dissolution of the radiogenic actinide isotopes. *Nuclear Tech.* **58**, 77–83.
- FRONDEL C. and MARVIN V. B. (1959) Cerianite, CeO_2 , from Poços de Caldas, Brazil. *Amer. Mineral.* **44**, 882–884.
- GARRELS R. M. and CHRIST C. L. (1965) *Solutions, Minerals and Equilibria*. Freeman, Cooper and Co., San Francisco.
- GOLDBERG E. D. (1961) Chemistry in the oceans. In *Oceanography* (ed. M. SHEARS), pp. 583–597. Amer. Assoc. Adv. Sci.
- GOVINDARAJU K. and MEVELLE G. (1987) Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry rock analysis. Application to the determination of rare earth elements. Plenary lecture. *J. Anal. Atomic. Spectr.* **2**, 615–621.
- HESSLEIN R. H. (1976) An in-situ sampler for close internal pore-water studies. *Limnol. Oceanog.* **21**, 912–924.
- HUMPHRIS S. E. (1984) The mobility of the rare earth elements in the crust. In *Rare Earth Element Geochemistry* (ed. P. HENDERSON), Chap. 9, pp. 317–340. Elsevier.
- JONASSON R. G., BANCROFT G. M., and BOATNER L. A. (1988) Surface reaction of synthetic end-member analogues of monazite, xenotime and rhabdophane, and evolution of natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 767–770.

- MICHARD A., ALBARÈDE F., MICHARD G., MINSTER J. F., and CHARLOU J. L. (1983) Rare earth elements and uranium in high temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N). *Nature* **303**, 795-797.
- MICHARD A., BEAUCAIRE C., and MICHARD G. (1987) Uranium and rare earth elements in CO₂-rich waters from Vals-les Bains (France). *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 901-909.
- MILLOT G. (1964) *Géologie des Argiles. Altérations, Sédimentologie, Géochimie*. MASSON, Paris.
- MULLER J. P. (1987) Analyse pétrologique d'une formation latéritique meuble du Cameroun. Essai de traçage d'une différenciation supergène par les paragenèses minérales secondaires. Ph.D. dissertation, Univ. of Paris VII.
- MULLER J. P. and BOCQUIER G. (1986) Dissolution of kaolinites and accumulation of iron oxides in lateritic-ferruginous nodules. Mineralogical and microstructural transformations. *Geoderma* **37**, 113-136.
- NAHON D. (1987) Microgeochemical environments in laterite weathering. In *Symp. on Geochem. of the Earth Surface and processes of Minerals Formation, Grenada, 1986*, (eds. R. RODRIGUEZ-CLEMENTE and Y. TARDY), pp. 141-156. Consejo Superior Investigaciones Científicas, Madrid.
- NESBITT H. W. (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- PETIT J. C., LANGEVIN Y., and DRAN J. C. (1985) Radiation-enhanced release of uranium from accessory minerals in crystalline rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 871-876.
- PIPER D. Z. (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **29**, 1007-1022.
- POUCHOU J. L. and PICHOIR F. (1984) Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X. *La Recherche Spatiale* **3**, 167-192.
- RANKIN P. C. and CHILDS C. W. (1976) Rare earth elements in iron-manganese concretions from some New Zealand soils. *Chem. Geol.* **18**, 54-64.
- ROALDSET E. (1974) Lanthanide distributions in clays. *Bull. Group. Franç. Argiles* **26**, 201-209.
- RONOV A. B., BALASHOV Y. A., and MIGDISOV A. A. (1967) Geochemistry of the rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Intl.* **4**, 1-17.
- ROSSINI F. D., WAGMAN D. D., EVANS W. H., LEVINE S., and JAFFE I. (1952) Selected values of chemical thermodynamic properties. *Natl. Bur. Standards Circ. 500*. US Dept. Commerce.
- SARAZIN G., FOUILLAC C., MICHARD G. (1976) Etude de l'acquisition d'éléments dissous par les eaux de lessivage des roches granitiques sous climats tempéré. *Geochim. Cosmochim. Acta* **40**, 1481-1486.
- SARAZIN G., ILDEFONSE P., and MULLER J. P. (1982) Contrôle de la solubilité du fer et de l'aluminium en milieu ferrallitique. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 1267-1279.
- SAWKA W. N., BANFIELD J. F., and CHAPPELL B. W. (1986) A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 171-175.
- SHUMM R. M., WAGMAN D. D., BAILEY S. M., EVANS W. H., and PARKER V. B. (1973) Selected values of chemical thermodynamic properties. Table for the lanthanide elements (elements 62 through 76 in the standard order arrangement). *USA Natl. Bur. Standards Tech. Note 270.7*.
- STEINBERG M. and COURTOIS C. (1976) Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Geol. France* **1**, 13-20.
- STYLES N. T. and YOUNG B. R. (1983) Fluocerite and its alteration products from the Afu Hills, Nigeria. *Mineral. Mag.* **47**, 41-46.
- TARDY Y. and NAHON D. (1985) Geochemistry of laterites. Stability of Al-gaëthite, Al-hematite and Fe³⁺-kaolinite in bauxites and ferricretes. An approach to the mechanism of concretion formation. *Amer. J. Sci.* **285**, 865-903.
- TOPP S. E., SALBU B., ROALDSET E., and JORGENSEN P. (1984) Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Suriname). *Chem. Geol.* **47**, 159-174.
- TRESCASES J. J., FORTIN P., MELFI A., and NAHON D. (1986) Rare earth elements accumulation in lateritic weathering of Pliocene sediments, Curitiba basin (Brazil). In *Proc. Intl. Meeting Geochem. Earth Surface and Process of Mineral Formation*, pp. 260-271.

poids d'oxyde) et en traces
u profil d'Akongo

	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5	P.F.	Total
SYF	59,37	16,57	5,09	0,06	1,14	2,54	3,47	9,19	0,24	0,40	0,92	98,99
SYP	58,95	17,95	5,34	0,02	0,48	0,68	2,50	10,92	0,26	0,28	1,61	98,99
SAJ	54,92	21,10	5,92	< sd	0,12	0,03	0,44	11,41	0,29	0,26	4,57	99,06
SAR	50,34	22,73	8,89	< sd	0,10	0,05	0,29	8,99	0,45	0,26	6,96	99,06
VB9	46,52	32,00	1,62	< sd	0,07	0,04	0,10	3,07	0,20	0,22	16,02	99,92
VB4	45,95	33,28	1,92	< sd	0,10	0,06	0,06	2,37	0,34	0,20	15,39	99,67
VB3	45,21	33,59	1,45	< sd	0,04	0,06	0,07	2,00	0,17	0,28	17,15	100,02
PL	37,26	23,07	22,29	< sd	0,11	0,03	0,08	2,04	0,75	0,32	13,73	99,68
PL TBa	44,18	33,65	3,47	< sd	0,10	0,05	0,03	1,11	0,53	0,32	16,23	99,67
PL TRa	44,67	22,23	14,75	< sd	0,07	0,03	0,22	7,21	0,58	0,30	9,04	99,10
PL TBb	44,32	34,96	2,24	< sd	0,05	0,01	0,01	0,76	0,34	0,32	16,70	99,71
PL TRb	45,82	22,33	13,35	0,01	0,04	0,01	0,24	7,53	0,64	0,30	8,78	99,05
PL TBc	46,79	32,29	2,95	< sd	0,08	< sd	0,05	2,00	0,71	0,20	14,54	99,61
PL TRc	43,92	24,32	13,89	0,01	0,04	< sd	0,17	5,82	0,58	0,30	10,06	99,11
PPL	36,35	24,35	22,17	< sd	0,11	0,02	0,04	1,68	0,76	0,28	13,93	99,69
MATHNM	45,82	22,91	13,85	0,02	0,14	0,02	0,08	2,49	1,06	0,25	12,95	99,59
NODHNM	17,23	19,03	46,45	0,03	0,07	n.d.	n.d.	0,11	0,48	0,40	14,62	98,42

	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Rb	Sc	Sr	V	Zn	Zr
SYF	1,29	9	8	19	19	<5	12	327	4,30	1654	53	53	189
SYP	0,60	7	9	30	22	<5	10	393	4,80	1699	49	46	211
SAJ	<0,5	8	12	51	23	<5	13	417	6,00	1344	57	39	178
SAR	<0,5	9	29	63	33	<5	22	295	8,60	1261	84	46	259
VB9	0,80	<5	7	<5	17	<5	11	85	6,00	427	21	14	79
VB4	1,20	5	13	<5	21	<5	18	66	9,00	336	36	34	110
VB3	1,70	<5	8	<5	28	5	14	54	11,39	511	32	18	125
PL	1,20	7	118	30	23	12	37	64	15,10	398	244	32	316
PL TBa	<0,5	5	37	22	25	8	31	36	11,00	674	53	41	204
PL TRa	1,00	10	37	29	36	5	22	242	16,20	849	170	33	344
PL TBb	<0,5	<5	30	15	22	5	26	23	8,10	642	34	32	118
PL TRb	0,60	11	37	30	37	<5	25	249	13,30	1221	142	35	357
PL TBc	<0,5	<5	43	23	33	25	38	62	10,10	374	50	52	270
PL TRc	0,60	16	33	26	47	<5	29	183	13,10	1007	144	39	309
PPL	1,00	6	115	49	43	13	36	59	15,80	329	257	48	305
MATHNM	0,80	5	152	51	40	19	36	81	18,70	262	209	58	685
NODHNM	2,50	13	1034	104	48	7	38	18	35,40	58	737	38	315

ANNEXE IV

Concentrations en éléments majeurs (% poids d'oxyde) et en traces (ppm) des différentes fractions granulométriques des horizons du profil d'Akongo

	% fractions	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	P.F.	Total
SYF	-	59,37	16,57	5,09	0,06	1,14	2,54	3,47	9,19	0,24	0,40	0,92	98,99
2000-200µm	42,37	60,00	16,39	5,33	0,07	1,25	2,70	2,24	11,14	0,20	0,34	0,54	100,20
200-100µm	27,38	61,07	18,10	4,41	0,02	0,35	1,16	4,57	8,74	0,16	0,52	0,67	99,77
100-50µm	15,99	60,70	18,07	4,50	0,02	0,50	1,31	5,44	7,08	0,22	0,51	0,84	99,19
< 50µm	14,26	59,12	19,03	3,65	0,06	0,71	1,88	4,65	7,18	0,40	0,91	2,62	100,21
recalculé	-	60,28	17,50	4,71	0,05	0,81	1,94	3,73	9,27	0,22	0,50	0,92	99,92
±	-	1,45	0,21	0,03	0,00	0,01	0,02	0,01	0,04	0,00	0,10	-	-
SYP	-	58,95	17,95	5,34	0,02	0,48	0,68	2,50	10,92	0,26	0,28	1,61	98,99
2000-200µm	65,84	59,35	17,78	5,70	0,03	0,48	0,70	1,51	12,71	0,24	0,29	0,95	99,74
200-100µm	13,69	61,20	18,31	4,30	0,02	0,34	0,40	3,60	10,16	0,16	0,26	0,86	99,61
100-50µm	12,51	61,02	18,48	4,19	0,03	0,51	0,72	5,44	6,91	0,19	0,26	1,18	98,93
< 50µm	7,96	55,59	20,23	6,25	0,05	0,75	1,29	3,72	7,06	0,58	0,66	3,83	100,01
recalculé	-	59,59	18,39	5,15	0,03	0,48	0,71	3,03	10,28	0,26	0,33	1,37	99,61
±	-	1,43	0,22	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,04	0,00	0,07	-	-
SAJ	-	54,92	21,10	5,92	n.d.	0,12	0,03	0,44	11,41	0,29	0,26	4,57	99,06
2000-200µm	50,72	56,28	19,28	6,30	n.d.	0,06	0,05	0,40	12,38	0,24	0,30	2,76	98,05
200-100µm	23,60	58,40	20,25	4,25	n.d.	0,08	0,08	0,46	12,55	0,19	0,26	2,87	99,39
100-50µm	9,92	54,62	23,29	4,33	n.d.	0,19	0,11	0,65	9,39	0,30	0,30	5,90	99,08
< 50µm	15,76	46,60	28,87	6,12	0,01	0,34	0,17	0,29	4,48	0,58	0,51	11,43	99,40
recalculé	-	55,09	21,42	5,59	-	0,12	0,08	0,42	10,88	0,29	0,32	4,46	98,68
±	-	1,32	0,26	0,03	-	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	0,06	-	-
SAR	-	50,34	22,73	8,89	n.d.	0,10	0,05	0,29	8,99	0,45	0,26	6,96	99,06
2000-200µm	31,56	49,46	20,46	13,16	n.d.	0,04	0,06	0,30	9,46	0,43	0,32	5,30	98,99
200-100µm	25,72	57,29	20,46	5,55	n.d.	0,05	0,04	0,39	12,21	0,20	0,25	3,10	99,54
100-50µm	12,44	54,07	22,73	5,76	n.d.	0,11	0,06	0,32	9,96	0,30	0,29	5,43	99,03
< 50µm	30,29	43,00	30,89	8,08	n.d.	0,27	0,16	0,08	2,49	0,89	0,40	13,68	99,94
recalculé	-	50,10	23,90	8,74	-	0,12	0,09	0,26	8,12	0,49	0,32	7,29	99,43
±	-	1,20	0,29	0,05	-	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00	0,06	-	-
PL	-	37,26	23,07	22,29	n.d.	0,11	0,03	0,08	2,04	0,75	0,32	13,73	99,68
2000-200µm	7,89	40,34	20,46	23,46	n.d.	0,07	0,19	0,13	3,77	0,51	0,30	10,19	99,42
200-100µm	10,34	57,18	16,27	11,48	n.d.	0,02	0,10	0,39	10,00	0,32	0,29	3,40	99,45
100-50µm	6,45	46,75	20,63	16,29	0,01	0,08	0,11	0,17	5,65	0,80	0,29	8,52	99,30
< 50µm	75,32	38,32	29,67	14,42	n.d.	0,17	0,15	0,02	0,45	0,80	0,29	15,54	99,83
recalculé	-	40,97	26,97	14,95	-	0,14	0,15	0,08	2,03	0,73	0,29	13,41	99,72
±	-	0,98	0,32	0,09	-	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	-	-
PPL	-	36,35	24,35	22,17	n.d.	0,11	0,02	0,04	1,68	0,76	0,28	13,93	99,69
2000-200µm	23,79	30,73	21,01	32,71	n.d.	0,11	0,13	0,03	1,38	0,59	0,36	12,90	99,95
200-100µm	8,77	48,93	18,46	16,78	n.d.	n.d.	0,11	0,28	8,16	0,38	0,33	6,52	99,95
100-50µm	6,26	40,25	19,35	23,91	0,02	0,10	0,12	0,15	4,64	0,80	0,30	9,63	99,27
< 50µm	61,18	35,02	26,12	18,60	n.d.	2,75	0,19	0,01	0,45	0,85	0,30	15,53	99,82
recalculé	-	35,55	23,81	22,13	-	-	0,16	0,05	1,61	0,74	0,32	13,74	99,83
±	-	0,85	0,29	0,13	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	-	-
HNM	-	45,82	22,91	13,85	0,02	0,14	0,02	0,08	2,49	1,06	0,25	12,95	99,59
2000-200µm	15,68	42,53	16,38	26,64	0,03	0,06	0,12	0,08	2,52	0,58	0,34	10,23	99,51
200-100µm	6,89	64,32	14,89	5,91	n.d.	n.d.	0,11	0,34	10,21	0,54	0,20	2,41	98,93
100-50µm	6,61	64,03	14,26	6,69	0,04	0,03	0,16	0,39	9,60	1,38	0,22	2,32	99,12
< 50µm	70,82	44,02	25,71	11,69	0,01	0,32	0,20	0,04	0,94	1,23	0,30	15,29	99,75
recalculé	-	46,51	22,74	13,31	-	-	0,18	0,09	2,40	1,09	0,29	12,75	99,61
±	-	1,12	0,27	0,08	-	-	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	-	-

	% fractions	Be	Co	Cr	Cu	Ga	Nb	Ni	Rb	Sc	Sr	V	Zn	Zr	Y
SYF	-	1,3	9	8	19	19	<5	12	327	4,3	1654	53	53	189	12,27
2000-200µm	42,37	1,4	6	9	16	15	<5	6	368	4,9	1847	52	52	219	9,81
200-100µm	27,38	<0,5	5	6	6	17	<5	<5	286	1,5	1617	37	39	120	9,98
100-50µm	15,99	0,5	8	9	8	19	<5	5	232	1,7	1497	41	57	120	13,34
< 50µm	14,26	0,8	7	58	51	21	8	32	245	4,1	1802	49	80	163	21,62
recalculé	-	-	6	15	17	17	-	-	306	3,3	1722	46	53	168	12,11
±	-	-	1	3	3	3	-	-	61	0,7	344	9	11	34	2,42
SYF	-	0,6	7	9	30	22	<5	10	393	4,8	1699	49	46	211	7,55
2000-200µm	65,84	0,5	7	10	27	21	<5	9	419	4,1	1809	47	49	232	5,27
200-100µm	13,69	<0,5	6	10	61	19	<5	5	339	2,5	1503	34	58	143	5,83
100-50µm	12,51	<0,5	6	12	125	18	<5	9	227	3,5	1432	38	81	116	8,94
< 50µm	7,96	1,2	7	12	45	35	<5	12	249	14,3	1835	70	89	251	23,92
recalculé	-	-	7	11	55	22	-	8	342	5,0	1669	45	62	192	8,67
±	-	-	1	2	11	4	-	2	68	1,0	334	9	12	38	1,73
SAJ	-	<0,5	8	12	51	23	<5	13	417	6,0	1344	57	39	178	5,10
2000-200µm	50,72	<0,5	<5	11	9	28	<5	9	424	4,8	1555	54	23	191	3,60
200-100µm	23,60	<0,5	7	9	62	19	<5	10	440	2,4	1403	37	57	115	3,96
100-50µm	9,92	<0,5	12	12	37	31	<5	20	322	4,1	931	42	55	127	4,38
< 50µm	15,76	1,0	13	26	27	38	<5	35	147	13,8	575	79	112	209	14,29
recalculé	-	-	-	13	27	28	-	14	374	5,6	1303	53	48	170	5,45
±	-	-	-	3	5	6	-	3	75	1,1	261	11	10	34	1,09
SAR	-	<0,5	9	29	63	33	<5	22	295	8,6	1261	84	46	259	5,36
2000-200µm	31,56	0,6	10	22	40	53	<5	22	287	10,3	1471	117	36	528	3,68
200-100µm	25,72	<0,5	22	13	14	30	<5	37	377	2,9	1646	43	25	122	2,74
100-50µm	12,44	<0,5	24	13	21	39	<5	39	315	4,2	1137	45	34	156	3,63
< 50µm	30,29	1,0	9	44	30	53	6	39	78	16,3	357	110	79	173	19,83
recalculé	-	-	15	25	28	45	-	33	250	9,5	1137	87	46	270	8,32
±	-	-	3	5	6	9	-	7	50	1,9	227	17	9	54	1,66
PL	-	1,2	7	118	30	23	12	37	64	15,1	398	244	32	316	10,60
2000-200µm	7,89	1,6	<5	139	30	31	6	7	108	15,8	778	342	28	>1000	12,29
200-100µm	10,34	0,6	6	64	40	14	<5	22	300	4,2	1586	128	34	738	2,84
100-50µm	6,45	1,1	9	78	126	55	6	26	165	11,6	762	210	71	649	6,36
< 50µm	75,32	1,1	11	92	37	26	14	50	25	18,2	111	199	66	192	8,81
recalculé	-	1,1	-	92	42	27	-	42	69	16,1	358	204	60	-	8,31
±	-	0,2	-	18	8	5	-	8	14	3,2	72	41	12	-	1,66
PPL	-	1,0	6	115	49	43	13	36	59	15,8	329	257	48	305	11,31
2000-200µm	23,79	1,9	10	201	43	66	9	36	47	17,3	383	361	19	758	12,95
200-100µm	8,77	0,6	6	78	78	44	<5	26	232	6,4	1284	174	42	460	3,18
100-50µm	6,26	1,2	<5	86	45	53	8	<5	131	12,3	619	216	27	554	8,56
< 50µm	61,18	1,2	9	118	46	31	16	50	29	16,8	144	233	66	193	10,60
recalculé	-	1,3	-	132	48	42	-	-	57	15,7	331	257	50	373	10,38
±	-	0,3	-	26	10	8	-	-	11	3,1	66	51	10	75	2,08
HNH	-	0,8	5	152	51	40	19	36	81	18,7	262	209	58	685	11,68
2000-200µm	15,68	1,7	13	375	49	68	9	31	70	18,3	384	345	20	>1000	9,78
200-100µm	6,89	<0,5	<5	60	47	26	<5	<5	316	3,5	957	66	32	>1000	3,38
100-50µm	6,61	<0,5	<5	55	81	20	9	10	326	4,2	771	74	47	>1000	5,09
< 50µm	70,82	1,1	6	126	54	29	23	52	43	21,7	133	198	85	331	12,54
recalculé	-	-	-	156	55	34	-	-	85	18,8	271	204	69	-	10,98
±	-	-	-	31	11	7	-	-	17	3,8	54	41	14	-	2,20

ANNEXE V

Microanalyses des minéraux majeurs de la syénite :

albite

microcline

biotite

augite ægyrinique

(ACP - matrice de corrélation linéaire et
pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

actinote

(ACP - matrice de corrélation linéaire et
pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

ALBITE	SiO2	Al2O3	CaO	Na2O	K2O	Σ
	70,00	20,04	0,42	11,02	0,11	101,59
	68,19	20,15	0,24	10,83	0,07	99,48
	68,12	19,80	0,42	11,01	0,37	99,72
	68,34	20,13	0,26	10,73	0,04	99,50
	68,38	20,02	0,23	11,48	0,03	100,14
	69,25	19,92	0,25	11,59	0,03	101,04
	67,09	20,31	0,31	11,33	0,11	99,15
	69,22	20,13	0,27	11,64	0,11	101,37
	69,27	19,65	0,19	11,27	0,13	100,51
	68,71	20,09	0,32	11,30	0,08	100,50
	69,19	19,61	0,23	11,85	0,12	101,00
	68,65	19,67	0,20	10,66	0,29	99,47
	69,37	19,92	0,20	11,18	0,25	100,92
	67,32	20,47	0,50	10,98	0,15	99,42
	69,63	19,34	0,09	11,51	0,05	100,62
	68,52	19,42	0,12	11,68	0,11	99,85
	68,73	19,07	0,00	11,23	0,12	99,15
	68,90	19,87	0,09	11,13	0,54	100,53
moyenne	68,72	19,87	0,24	11,25	0,15	
± s	0,75	0,36	0,13	0,34	0,13	

MICROCLINE	SiO2	Al2O3	Na2O	K2O	Σ
	64,04	18,22	0,46	14,95	97,67
	63,83	18,83	0,58	14,86	98,10
	64,21	19,01	0,62	14,73	98,57
	63,94	18,61	0,73	14,59	97,87
	63,08	18,60	0,41	14,83	96,92
	63,59	18,49	0,35	15,26	97,69
	62,81	18,52	0,60	15,32	97,25
	64,73	18,80	0,55	14,53	98,61
	62,63	18,95	0,40	14,75	96,73
	64,35	18,26	0,36	14,81	97,78
	63,83	19,11	0,61	15,03	98,58
moyenne	63,73	18,67	0,52	14,88	
± s	0,65	0,29	0,13	0,25	

BIOTITE	SiO2	TiO2	Al2O3	FeO	MnO	MgO	K2O	Σ
	40,36	0,66	15,62	11,93	0,51	15,78	6,30	91,16
	39,93	0,61	15,06	11,71	0,53	16,48	7,21	91,53
	38,74	0,96	15,56	14,31	0,45	13,99	5,92	89,93
	39,27	0,73	15,88	12,38	0,79	15,88	6,80	91,73
	39,83	1,19	14,05	14,77	0,39	13,67	6,86	90,76
	39,51	1,61	13,90	14,27	0,42	13,46	7,25	90,42
	39,55	1,39	14,33	13,30	0,61	14,81	6,43	90,42
	40,55	0,79	14,23	13,21	0,59	14,74	6,79	90,90
	41,09	0,76	15,46	13,88	0,58	14,08	6,23	92,08
moyenne	39,87	0,97	14,90	13,31	0,54	14,77	6,64	
± s	0,74	0,36	0,77	1,04	0,13	1,07	0,46	

AUGITE ÆGYRINIQUE	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	Σ
	50,61	0,40	3,74	15,10	0,38	7,58	17,51	3,99	99,31
	50,47	0,51	3,43	13,37	0,41	7,56	16,72	4,33	96,80
	50,15	0,46	3,69	13,66	0,33	8,79	18,25	4,05	99,38
	49,90	0,49	3,94	12,29	0,23	9,10	18,66	3,82	98,43
	50,71	0,47	3,66	12,08	0,27	9,11	18,16	3,42	97,88
	50,32	0,50	3,83	12,85	0,36	8,41	17,79	3,78	97,84
	50,41	0,45	3,38	13,21	0,46	7,88	16,56	4,47	96,82
	50,19	0,25	3,03	12,91	0,14	9,14	18,40	3,29	97,35
	50,78	0,55	3,74	11,62	0,37	8,99	18,33	3,53	97,91
	49,02	0,46	4,28	12,75	0,25	7,87	17,01	4,20	95,84
	50,21	0,51	4,13	12,41	0,33	7,91	17,34	4,29	97,13
	50,22	0,56	3,72	13,02	0,18	7,97	16,68	4,35	96,70
	49,35	0,57	3,79	13,63	0,30	8,16	16,86	3,97	96,63
	51,06	0,30	3,42	14,53	0,43	6,79	16,62	4,47	97,62
	50,55	0,38	3,86	11,68	0,36	8,76	18,56	3,48	97,63
	49,49	0,43	4,37	12,95	0,15	8,29	17,70	4,01	97,39
	50,63	0,41	3,81	12,30	0,37	9,00	18,39	3,48	98,39
	50,11	0,27	3,99	13,61	0,32	7,65	16,44	4,44	96,84
	52,54	0,04	1,80	11,06	0,48	10,07	17,43	3,96	97,38
	51,71	0,48	3,99	12,71	0,43	8,68	18,27	4,01	100,28
	51,56	0,68	4,51	13,07	0,40	8,35	17,77	3,83	100,17
	51,66	0,53	3,36	13,20	0,34	7,67	17,13	4,38	98,27
	52,18	0,30	2,84	12,83	0,34	8,72	18,63	3,57	99,41
	52,02	0,41	4,64	12,74	0,33	8,26	17,98	3,77	100,15
	51,52	0,16	3,55	14,99	0,32	7,39	16,71	4,43	99,07
	52,19	0,37	3,39	14,10	0,30	8,15	16,65	4,36	99,51
	51,19	0,45	3,66	13,40	0,34	7,90	17,27	4,15	98,36
	51,94	0,33	4,15	14,14	0,33	7,67	16,82	4,49	99,87
	51,11	0,50	4,49	14,05	0,39	7,71	17,54	4,05	99,84
	51,30	0,37	3,74	13,34	0,35	9,02	17,33	3,95	99,40
	51,01	0,54	4,26	14,47	0,44	8,42	17,80	4,08	101,02
	51,16	0,62	4,09	13,51	0,26	8,03	18,24	4,18	100,09
	49,04	0,58	4,25	13,72	0,45	7,78	17,89	3,97	97,68
moyenne	50,80	0,43	3,77	13,19	0,34	8,27	17,56	4,02	
± s	1,82	0,27	1,09	1,86	0,17	1,34	1,39	0,68	

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O
SiO ₂	1,000							
TiO ₂	-0,372	1,000						
Al ₂ O ₃	-0,355	0,630	1,000					
FeO	0,027	0,012	0,250	1,000				
MnO	0,343	-0,034	-0,148	0,083	1,000			
MgO	0,165	-0,189	-0,367	-0,755	-0,081	1,000		
CaO	0,028	0,162	0,085	-0,510	-0,104	0,644	1,000	
Na ₂ O	0,063	-0,024	0,064	0,565	0,160	-0,731	-0,850	1,000
Moyenne	50,82	0,43	3,78	13,18	0,34	8,25	17,54	4,02
± σ	0,90	0,13	0,54	0,93	0,08	0,66	0,68	0,34

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	38,81%	25,99%	13,49%	8,53%
SiO ₂	-0,095	0,692	0,417	0,449
TiO ₂	0,117	-0,793	0,387	-0,172
Al ₂ O ₃	0,292	-0,800	0,262	0,229
FeO	0,810	0,018	0,056	0,414
MnO	0,138	0,408	0,785	-0,357
MgO	-0,925	0,140	-0,025	-0,070
CaO	-0,825	-0,305	0,251	0,266
Na ₂ O	0,887	0,225	-0,058	-0,153

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.

HORNBLLENDE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
	53,58	1,34	10,92	0,63	15,29	11,11	1,12	0,14	94,13
	53,71	1,73	12,51	0,77	14,90	11,26	1,07	0,13	96,08
	55,19	1,69	11,63	0,60	15,52	11,25	0,90	0,04	96,82
	55,20	1,37	12,11	0,84	15,52	11,37	1,28	0,25	97,94
	54,50	1,64	12,02	0,88	15,98	11,44	1,07	0,16	97,69
	55,21	1,13	11,61	0,68	15,59	11,07	0,82	0,16	96,27
	54,64	1,36	11,11	0,78	15,56	11,30	0,70	0,16	95,61
	54,66	1,66	12,12	0,62	15,60	11,47	0,97	0,17	97,27
	54,65	1,34	12,60	0,94	15,58	11,00	1,26	0,19	97,56
	55,14	1,31	11,48	0,53	15,69	11,49	0,97	0,16	96,77
	53,78	1,89	12,38	0,66	15,13	11,48	0,97	0,16	96,45
	54,66	1,38	10,87	0,93	15,45	11,68	1,02	0,00	95,99
	54,88	1,24	10,60	0,46	16,34	11,89	0,59	0,11	96,11
	54,09	1,83	11,34	0,56	15,88	11,60	0,97	0,10	96,37
moyenne	54,56	1,49	11,66	0,71	15,57	11,39	0,98	0,14	
± s	0,57	0,24	0,64	0,15	0,35	0,25	0,19	0,06	

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
SiO ₂	1,000							
Al ₂ O ₃	-0,525	1,000						
FeO	-0,132	0,450	1,000					
MnO	-0,021	-0,072	0,396	1,000				
MgO	0,489	-0,307	-0,463	-0,308	1,000			
CaO	0,064	0,164	-0,454	-0,356	0,512	1,000		
Na ₂ O	-0,209	0,170	0,593	0,578	-0,433	-0,433	1,000	
K ₂ O	0,121	-0,329	0,399	0,575	-0,127	-0,197	0,505	1,000
Moyenne	54,56	1,50	11,73	0,69	15,58	11,36	0,98	0,15
± σ	0,57	0,24	0,60	0,14	0,35	0,23	0,19	0,05

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	40,30%	24,14%	11,74%	9,17%
SiO ₂	-0,336	-0,718	0,056	-0,526
Al ₂ O ₃	0,251	0,839	0,380	-0,218
FeO	0,797	0,115	0,221	-0,482
MnO	0,699	-0,385	0,172	0,243
MgO	-0,713	-0,362	0,381	-0,134
CaO	-0,641	0,167	0,662	0,235
Na ₂ O	0,835	-0,097	0,180	0,036
K ₂ O	0,556	-0,618	0,312	0,211

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.

ANNEXE VI

Microanalyses des minéraux accessoires de la syénite :

apatite (+ une traversée)

sphène (+ deux traversées)

(ACP - matrice de corrélation linéaire et
pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

épidote

allanite (+ deux traversées)

(ACP sur l'ensemble des analyses et sur les zones Z1 et Z2 - matrice de corrélation linéaire et
pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

APATITE	μm	P2O5	La2O3	Ce2O3	CaO	Na2O	F	Cl	Σ
1		43,21	0,09	0,34	56,50	0,23	2,35	0,07	102,77
2		42,63	0,14	0,42	56,64	0,21	2,43	0,02	102,49
3		43,14	0,15	0,27	57,71	0,31	2,33	0,06	103,96
4		43,18	0,07	0,41	56,61	0,29	2,31	0,05	102,92
5		43,82	0,27	0,57	57,40	0,26	2,36	0,01	104,68
6		41,96	0,08	0,25	56,99	0,26	2,03	0,03	101,60
7		42,92	0,10	0,40	57,51	0,30	1,97	0,05	103,24
8		42,35	0,00	0,30	57,17	0,25	2,10	0,01	102,18
9		42,92	0,01	0,41	57,40	0,29	2,22	0,03	103,27
10		43,87	0,03	0,37	57,18	0,27	2,11	0,03	103,87
11		43,56	0,07	0,48	56,59	0,29	2,24	0,01	103,23
12		43,29	0,04	0,39	56,78	0,27	2,16	0,00	102,94
13		43,31	0,13	0,24	57,17	0,27	2,28	0,01	103,42
14		40,93	0,00	0,19	57,28	0,25	2,20	0,04	100,89
15		44,14	0,13	0,46	56,81	0,25	2,03	0,02	103,84
16		42,66	0,18	0,29	57,15	0,28	2,05	0,02	102,62
17		43,34	0,11	0,45	56,89	0,34	1,88	0,06	103,06
18		42,80	0,25	0,23	56,88	0,33	2,06	0,08	102,63
19		42,47	0,14	0,31	56,95	0,34	2,07	0,06	102,34
20		42,95	0,16	0,10	56,87	0,33	2,17	0,01	102,59
21		42,59	0,11	0,48	57,38	0,35	2,05	0,07	103,02
22		43,69	0,13	0,18	56,28	0,36	2,31	0,06	103,01
23		42,19	0,05	0,16	57,51	0,33	2,21	0,04	102,50
24		42,67	0,26	0,21	56,72	0,30	2,16	0,04	102,35
25		41,99	0,26	0,36	57,77	0,31	2,08	0,00	102,77
26		42,38	0,21	0,47	56,82	0,30	2,08	0,00	102,25
27		42,83	0,00	0,37	57,04	0,35	1,89	0,02	102,50
28		42,10	0,04	0,50	57,78	0,36	2,08	0,07	102,91
29		42,39	0,23	0,20	57,09	0,31	2,24	0,00	102,47
30		43,20	0,16	0,50	57,80	0,28	2,20	0,00	104,14
31		42,95	0,13	0,42	57,28	0,30	2,18	0,00	103,24
32		41,60	0,00	0,34	57,38	0,33	2,13	0,06	101,83
33		42,19	0,03	0,42	57,34	0,28	2,14	0,01	102,40
34		42,04	0,00	0,19	57,46	0,26	2,23	0,07	102,25
35		42,56	0,00	0,38	57,31	0,33	2,17	0,04	102,79
36		43,09	0,12	0,47	57,48	0,29	2,16	0,05	103,64
37		42,93	0,12	0,40	57,21	0,33	2,05	0,06	103,11
38		42,17	0,00	0,30	57,93	0,29	2,11	0,04	102,84
39		43,40	0,15	0,45	58,02	0,27	2,04	0,02	104,35
40		42,82	0,11	0,26	57,02	0,27	2,04	0,04	102,55
41		42,55	0,00	0,24	56,76	0,35	2,35	0,05	102,32
42		42,15	0,18	0,28	57,98	0,38	2,06	0,05	103,07
43		42,24	0,02	0,30	57,31	0,33	2,11	0,05	102,35
44		42,53	0,12	0,26	57,37	0,30	1,95	0,05	102,57
45		42,06	0,00	0,35	57,14	0,33	1,99	0,11	101,98
46		42,83	0,13	0,34	57,13	0,36	1,85	0,12	102,76
47		42,51	0,19	0,32	57,45	0,37	1,86	0,12	102,82
48		40,91	0,26	0,31	57,66	0,30	2,01	0,16	101,61

APATITE	P2O5	La2O3	Ce2O3	CaO	Na2O	F	Cl	Σ
	42,07	0,01	0,10	57,34	0,27	2,32	0,05	102,15
	42,80	0,05	0,27	57,74	0,26	2,27	0,03	103,42
	43,64	0,00	0,07	57,39	0,22	2,27	0,03	103,62
	42,28	0,00	0,38	57,14	0,26	2,22	0,05	102,33
	41,36	0,27	0,46	57,09	0,28	2,34	0,02	101,82
	42,92	0,00	0,07	57,70	0,30	2,42	0,05	103,45
	41,15	0,20	0,41	56,95	0,31	2,36	0,07	101,45
	41,64	0,12	0,32	57,17	0,27	2,23	0,01	101,76
	40,20	0,18	0,57	56,97	0,32	2,32	0,02	100,57
	41,85	0,11	0,44	56,87	0,37	1,89	0,07	101,60
	42,69	0,14	0,51	57,07	0,41	1,88	0,05	102,74
	41,79	0,03	0,36	57,13	0,42	2,07	0,05	101,85
	41,07	0,02	0,34	56,96	0,32	1,91	0,04	100,67
	42,00	0,04	0,44	56,84	0,36	1,93	0,05	101,66
	41,02	0,22	0,46	57,16	0,39	1,87	0,08	101,20
	42,58	0,20	0,41	57,13	0,35	2,15	0,02	102,84
moyenne	41,94	0,10	0,35	57,16	0,32	2,15	0,04	102,07
± s	0,87	0,09	0,15	0,26	0,06	0,20	0,02	0,94

SPHENE	SiO2	TiO2	Al2O3	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	FeO	CaO	Σ
SJO 1C	29,77	35,06	1,62	0,20	1,84	1,23	1,80	26,65	98,46
SJO 1B	29,15	35,89	1,35	0,30	1,72	0,95	1,59	26,73	97,83
SJO 2C	29,52	35,39	1,09	0,14	2,05	1,28	1,89	26,30	98,07
SJO 2B	29,27	35,45	1,24	0,35	1,85	0,78	1,62	27,14	97,77
SJO 3C	29,87	35,60	1,32	0,31	1,48	0,24	1,49	26,57	97,48
SJO 3B	29,48	35,51	1,26	0,46	1,53	0,59	1,70	27,12	97,65
SJO 4C	29,25	35,72	1,38	0,34	1,96	0,64	1,69	27,02	98,00
moyenne	29,47	35,52	1,32	0,30	1,78	0,82	1,68	26,79	97,89
± s	0,27	0,26	0,16	0,11	0,21	0,37	0,13	0,32	0,32
SJT 1C	29,78	36,78	1,08	< sd	1,08	< sd	1,11	28,12	98,08
SJT 2C	30,16	37,35	1,05	< sd	0,50	< sd	1,27	28,79	99,17
SJT 3C	30,75	37,83	0,75	< sd	0,62	< sd	1,21	28,65	99,98
moyenne	30,23	37,32	0,96	-	0,73	-	1,20	28,52	99,08
± s	0,49	0,53	0,18	-	0,30	-	0,08	0,35	0,95

	Si	Nd	Al	Fe	Ce	La	Ti	Ca	O
Si	1,000								
Gd	0,025								
Nd	-0,724	1,000							
Al	-0,667	0,501	1,000						
Fe	-0,735	0,716	0,710	1,000					
Ce	-0,888	0,816	0,680	0,797	1,000				
Mg	-0,018	-0,032	0,103	-0,086	0,003				
Mn	-0,048	0,105	0,106	-0,009	0,048				
La	-0,434	0,210	0,148	0,383	0,483	1,000			
Ti	0,804	-0,784	-0,795	-0,807	-0,896	-0,408	1,000		
Ca	0,825	-0,798	-0,658	-0,778	-0,928	-0,453	0,887	1,000	
O	0,930	-0,774	-0,695	-0,766	-0,933	-0,448	0,936	0,942	1,000
	13,840	0,741	0,685	1,183	1,216	0,189	21,549	19,158	39,125
	0,300	0,331	0,097	0,199	0,583	0,107	0,592	0,731	0,694
	SiO2	Nd2O3	Al2O3	FeO	Ce2O3	La2O3	TiO2	CaO	Σ
	29,60	0,86	1,29	1,52	1,42	0,22	35,94	26,80	97,67
	0,64	0,39	0,18	0,26	0,68	0,13	0,99	1,02	

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne

	F 1	F 2	F 3	F 4
	56,54%	13,70%	8,17%	6,58%
Si	-0,910	-0,053	0,121	0,092
Nd	0,834	-0,045	-0,117	0,133
Al	0,769	-0,192	-0,090	0,291
Fe	0,868	0,072	-0,004	0,131
Ce	0,966	0,002	0,049	-0,048
La	0,472	0,364	0,416	-0,658
Ti	-0,954	0,057	-0,007	-0,064
Ca	-0,948	-0,015	-0,040	0,021
O	-0,967	-0,053	0,079	0,049

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.

SPHENE SJT	μm	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	FeO	CaO	Σ
0	29,74	36,77	1,20	< sd	0,56	< sd	1,28	28,36	97,92	
2	30,10	37,08	1,16	< sd	0,47	< sd	1,30	28,29	98,41	
4	30,18	37,48	1,18	< sd	0,59	< sd	1,42	28,48	99,33	
6	30,71	36,63	1,23	< sd	0,59	< sd	1,32	27,74	98,23	
8	30,58	37,38	1,21	< sd	0,43	< sd	1,21	28,05	98,87	
10	30,86	36,43	1,22	< sd	0,27	< sd	1,38	28,29	98,45	
12	30,31	37,38	1,26	< sd	0,56	< sd	1,35	28,04	98,91	
14	30,18	36,86	1,17	< sd	0,55	< sd	1,06	28,23	98,06	
16	30,25	37,27	1,27	< sd	0,45	< sd	1,45	28,47	99,16	
18	30,28	37,19	1,23	< sd	0,57	< sd	1,32	28,76	99,35	
20	30,23	37,27	1,16	< sd	0,39	< sd	1,54	28,66	99,25	
22	30,11	37,28	1,22	< sd	0,24	< sd	1,34	28,06	98,25	
24	30,05	37,01	1,22	< sd	0,51	< sd	1,32	28,27	98,38	
26	30,86	36,64	1,22	< sd	0,50	< sd	1,37	27,94	98,54	
28	30,78	36,47	1,21	< sd	0,47	< sd	1,19	28,36	98,48	
30	30,96	36,50	1,29	< sd	0,48	< sd	1,33	27,75	98,32	
32	30,56	36,71	1,25	< sd	0,44	< sd	1,31	28,57	98,85	
34	30,04	36,72	1,15	< sd	0,41	< sd	1,18	28,46	97,96	
36	30,15	37,62	1,24	< sd	0,26	< sd	1,39	28,70	99,37	
38	29,97	37,56	0,98	< sd	0,48	< sd	1,02	28,21	98,22	
40	30,47	37,45	1,00	< sd	0,47	< sd	0,90	28,09	98,39	
42	30,14	37,28	0,99	< sd	0,50	< sd	1,13	28,43	98,45	
44	30,29	38,05	1,02	< sd	0,34	< sd	1,21	28,26	99,17	
46	30,90	36,70	0,99	< sd	0,23	< sd	0,93	27,75	97,50	
48	30,75	37,34	1,01	< sd	0,45	< sd	0,96	27,83	98,34	
50	30,69	37,44	1,00	< sd	0,28	< sd	1,47	27,97	98,86	
52	30,60	37,29	0,97	< sd	0,49	< sd	1,21	27,98	98,53	
54	30,23	38,02	1,04	< sd	0,56	< sd	0,98	28,65	99,47	
56	30,38	37,54	1,08	< sd	0,46	< sd	1,25	28,28	98,99	
58	30,13	37,49	1,03	< sd	0,68	< sd	1,24	27,81	98,37	
60	29,99	37,88	1,01	< sd	0,43	< sd	1,04	28,34	98,68	
62	30,50	37,72	1,02	< sd	0,15	< sd	1,22	28,13	98,74	
64	30,76	37,52	1,08	< sd	0,43	< sd	1,19	28,07	99,05	
66	30,90	37,22	1,06	< sd	0,34	< sd	0,97	27,67	98,16	
68	30,84	37,68	1,09	< sd	0,62	< sd	1,10	27,77	99,10	
70	30,75	36,74	1,00	< sd	0,45	< sd	1,01	27,60	97,56	
72	30,83	37,64	1,02	< sd	0,55	< sd	1,22	27,94	99,20	
74	30,64	37,56	1,03	< sd	0,62	< sd	1,21	28,09	99,16	

SPHENE SJO	μm	SiO2	TiO2	Al2O3	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	FeO	CaO	Σ
0	28,97	36,23	1,28	0,35	1,99	1,17	1,80	26,12	97,71	
3	28,80	35,52	1,31	0,15	1,86	0,81	1,41	26,32	96,16	
6	28,87	35,30	1,24	0,29	1,98	1,16	1,63	26,30	96,76	
9	29,09	36,10	1,31	0,02	1,50	0,73	1,53	26,12	96,40	
12	28,93	35,80	1,23	0,18	2,12	1,02	1,53	26,16	96,97	
15	28,82	36,15	1,29	0,29	1,73	1,02	1,71	26,26	97,27	
18	28,61	35,92	1,31	0,39	1,84	0,92	1,76	25,90	96,64	
21	28,64	35,08	1,47	0,40	1,86	0,71	1,39	26,16	95,71	
24	28,80	35,27	1,49	0,10	1,86	1,02	1,75	26,46	96,76	
27	28,98	35,08	1,56	0,05	1,78	1,25	1,50	26,13	96,32	
30	29,29	34,61	1,54	0,27	2,05	1,00	1,59	26,14	96,49	
33	28,70	35,21	1,54	0,52	1,84	1,27	1,59	26,41	97,07	
36	28,53	35,09	1,59	0,15	1,95	1,09	1,74	26,02	96,16	
39	29,22	35,14	1,63	0,02	1,65	1,02	2,04	26,17	96,90	
42	28,93	34,61	1,59	0,02	1,89	1,47	1,83	25,86	96,19	
45	28,91	35,01	1,54	0,30	2,05	1,46	1,73	26,43	97,43	
48	29,38	35,06	1,64	0,20	1,71	1,03	1,87	26,01	96,89	
51	29,36	35,06	1,49	0,28	1,92	1,01	1,84	26,02	96,98	
54	29,02	34,81	1,55	0,20	2,05	1,05	1,72	26,42	96,83	
57	29,02	34,60	1,48	0,32	1,92	1,16	1,84	25,63	95,97	
60	29,14	35,18	1,57	0,09	1,84	0,75	1,83	26,13	96,53	
63	29,16	34,81	1,51	0,38	1,84	1,28	1,59	25,69	96,26	
66	29,11	34,67	1,54	0,17	1,79	1,04	1,68	26,12	96,14	
69	29,50	34,77	1,37	0,18	2,17	1,16	1,52	25,92	96,58	
72	29,37	35,37	1,47	0,05	1,86	1,25	1,70	26,23	97,30	
75	29,32	35,20	1,45	0,42	1,80	1,19	1,60	26,43	97,41	
78	29,25	35,15	1,51	0,30	1,85	1,48	1,74	26,13	97,41	
81	29,40	35,19	1,47	0,30	1,77	1,13	1,78	25,73	96,78	
84	29,06	34,96	1,44	0,12	2,06	0,83	1,57	26,47	96,52	
87	29,47	35,58	1,50	0,19	1,96	0,71	1,65	25,97	97,04	
90	29,38	35,28	1,49	0,00	2,04	0,67	1,62	26,04	96,52	
93	29,14	35,26	1,48	0,26	1,93	0,94	1,67	26,20	96,88	
96	29,40	35,59	1,56	0,19	2,03	0,94	1,61	26,10	97,42	
99	29,02	35,42	1,61	0,32	2,08	1,04	1,69	26,16	97,33	
102	29,20	35,13	1,60	0,13	1,71	1,18	1,76	26,16	96,86	
105	29,14	34,78	1,45	0,19	2,04	1,33	1,65	25,68	96,25	
108	29,43	34,85	1,40	0,24	2,03	1,06	1,70	26,12	96,84	
111	29,35	35,65	1,50	0,26	2,23	0,86	1,71	25,79	97,36	
114	29,45	35,09	1,56	0,29	1,80	0,89	1,63	25,75	96,46	
117	29,17	35,10	1,46	0,29	1,68	0,77	1,77	26,09	96,34	
120	29,46	35,50	1,49	0,38	1,78	0,94	1,80	25,81	97,16	
123	29,20	34,92	1,56	0,04	1,83	1,09	1,75	26,46	96,86	
126	29,07	34,71	1,56	0,17	1,89	0,73	1,67	26,45	96,25	
129	28,95	34,83	1,48	0,32	2,00	0,97	1,66	26,77	96,97	
132	29,25	34,77	1,39	0,28	1,68	0,72	1,74	25,86	95,70	
135	29,50	35,15	1,44	0,28	1,62	0,97	1,69	25,91	96,56	
138	29,45	35,18	1,30	0,14	2,12	1,09	1,54	26,23	97,06	
141	29,15	35,43	1,25	0,42	1,74	0,80	1,67	25,94	96,40	
144	28,89	35,98	1,24	0,18	2,04	0,88	1,48	25,50	96,19	
147	28,82	35,04	1,25	0,42	2,09	1,05	1,42	26,04	96,13	
150	29,32	35,55	1,19	0,23	2,05	0,98	1,56	25,86	96,73	
153	29,43	35,81	1,31	0,37	2,16	0,71	1,59	26,37	97,76	
156	29,00	35,63	1,24	0,41	1,79	1,09	1,58	25,72	96,45	
159	29,07	35,42	1,17	0,28	2,07	1,18	1,82	26,28	97,30	
162	29,10	35,33	1,28	0,41	1,95	0,78	1,73	26,00	96,57	
165	29,07	35,53	1,28	0,12	1,73	0,83	1,62	25,85	96,04	
168	29,06	35,84	1,20	0,38	1,95	0,93	1,67	25,92	96,95	
171	29,14	35,14	1,21	0,23	1,94	0,87	1,69	26,10	96,33	
174	29,22	35,26	1,28	0,36	2,11	0,86	1,98	25,95	97,03	
177	29,45	35,60	1,25	0,33	2,27	1,30	1,74	26,11	98,05	
180	29,47	35,23	1,22	0,40	1,38	1,02	1,68	25,96	96,35	
183	28,80	35,93	1,30	0,21	2,08	0,97	1,58	25,93	96,80	
186	29,21	35,37	1,33	0,30	1,87	1,24	1,63	25,48	96,43	
189	29,40	35,17	1,28	0,24	2,01	0,54	1,57	25,94	96,16	
192	29,41	35,11	1,25	0,27	1,83	0,80	1,67	25,87	96,19	
195	29,37	35,11	1,22	0,38	1,90	1,22	1,75	25,87	96,81	
198	29,25	35,11	1,25	0,51	2,19	1,45	2,05	25,58	97,38	
201	29,51	35,69	1,28	0,05	1,74	0,90	1,53	26,14	96,84	
204	29,47	35,50	1,28	0,23	1,66	1,26	1,85	26,02	97,27	
207	29,63	35,58	1,26	0,32	1,77	1,49	1,46	26,53	98,04	
210	29,57	35,49	1,27	0,21	1,81	0,91	1,81	26,03	97,10	
213	29,42	35,14	1,32	0,09	1,81	1,22	1,57	25,94	96,51	
216	29,39	35,71	1,36	0,25	1,98	0,89	1,30	26,00	96,88	
219	29,14	35,46	1,36	0,06	1,76	0,64	1,58	26,20	96,20	
222	29,25	35,76	1,20	0,06	1,85	0,98	1,53	26,22	96,85	
225	29,30	35,51	1,28	0,24	1,68	1,10	1,85	26,20	97,15	
228	29,31	35,36	1,29	0,29	1,86	0,94	1,59	25,90	96,54	

ALLANITE	SiO2	TiO2	Al2O3	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ
EP	37,15	0,00	20,62	0,00	0,00	0,00	14,08	0,26	0,04	21,33	93,47
EP	37,48	0,00	20,56	0,00	0,00	0,00	14,96	0,06	0,01	21,05	94,12
EP	37,21	0,00	20,50	0,08	0,02	0,00	13,53	0,13	0,02	20,09	91,58
EP/ALL	36,81	0,00	20,19	0,12	0,80	0,00	14,43	0,27	0,00	20,66	93,28
EP/ALL	35,96	0,00	19,21	0,93	2,57	1,35	13,28	0,03	0,02	18,46	91,80
EP/ALL	35,39	0,00	18,58	1,66	3,35	1,17	14,21	0,39	0,14	17,74	92,62
EP/ALL	35,18	0,06	17,98	1,66	3,63	1,21	14,87	0,54	0,11	17,91	93,14
EP/ALL	34,20	0,07	17,30	1,77	5,37	3,11	14,14	0,17	0,16	16,58	92,86
ALL	28,10	0,72	12,28	8,49	12,15	1,78	15,51	0,58	0,89	8,93	89,44
ALL	30,75	0,86	13,31	5,47	13,31	3,10	14,33	0,33	1,62	11,54	94,62
ALL	30,89	0,85	13,44	7,91	12,56	2,29	14,61	0,54	1,39	11,09	95,59
ALL	30,41	0,86	12,26	7,28	11,70	1,72	13,33	0,59	1,56	10,19	89,92
ALL	30,93	0,74	13,23	8,16	12,23	2,00	14,83	0,27	1,46	10,59	94,43
ALL	31,18	0,80	13,50	8,25	13,04	1,70	14,48	0,50	1,40	10,83	95,68
ALL	30,99	0,78	13,25	8,28	12,47	1,69	14,03	0,73	1,49	11,19	94,91
ALL	30,63	0,85	12,97	7,42	12,49	1,92	14,69	0,56	1,22	11,02	93,77
ALL	31,32	0,46	13,06	5,02	12,67	2,48	16,36	0,45	0,74	12,21	94,76
ALL	32,05	0,12	14,72	3,23	9,60	3,10	15,36	0,09	0,46	14,19	92,92
ALL	30,91	0,79	12,24	6,78	11,97	2,46	15,96	0,23	0,86	11,76	93,95
ALL	31,91	0,32	14,50	5,56	9,40	2,57	15,26	0,31	0,54	13,36	93,72
ALL	30,99	0,94	12,73	7,93	12,44	2,76	15,66	0,34	1,26	11,44	96,49
ALL	31,11	0,89	13,01	7,29	12,26	1,81	14,55	0,37	1,14	11,98	94,40
ALL	31,05	0,92	13,08	7,50	12,50	2,22	14,97	0,16	1,32	11,88	95,60
ALL	31,20	0,81	13,14	7,29	11,99	1,93	15,31	0,37	1,24	11,90	95,18

EPIDOTE	SiO2	Al2O3	FeO	MnO	CaO	Σ
	37,10	20,75	14,16	0,39	19,96	92,36
	36,44	20,44	13,55	0,37	20,55	91,35
	36,51	20,79	13,47	0,38	21,13	92,28
	36,92	21,35	13,04	0,14	20,84	92,29
	36,85	20,54	13,78	0,17	20,97	92,31
	36,80	20,94	13,69	0,22	20,88	92,53
	36,41	20,30	13,61	0,18	20,12	90,62
	36,70	20,75	13,30	0,14	21,19	92,08
	38,40	21,26	13,95	0,31	21,55	95,47
	37,88	20,92	14,12	0,37	20,73	94,02
	38,11	20,90	13,56	0,41	21,09	94,07
	38,21	20,61	14,30	0,36	20,95	94,43
	37,37	21,43	13,96	0,29	20,70	93,75
	38,46	21,09	13,68	0,20	20,70	94,13
	37,76	21,04	14,31	0,43	21,12	94,66
	37,66	20,39	14,94	0,21	20,55	93,75
	37,39	21,15	14,32	0,19	20,72	93,77
	37,18	20,71	13,86	0,36	20,98	93,09
	37,84	20,40	13,80	0,28	20,16	92,48
	37,67	20,39	14,34	0,20	21,00	93,60
	36,53	19,95	13,75	0,43	19,69	90,35
	38,13	20,56	13,89	0,20	21,01	93,79
moyenne	37,38	20,76	13,88	0,28	20,75	
± s	0,67	0,37	0,42	0,10	0,44	

ALLANITE TRAVERSEE 1	μm	SiO2	TiO2	Al2O3	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ
0	36,57	0,00	20,12	0,87	1,68	0,35	13,21	0,03	0,07	20,21	93,13	
2	36,38	0,00	20,56	0,90	1,61	0,58	13,05	0,09	0,04	20,58	93,78	
4	34,46	0,05	18,78	2,21	4,49	2,06	13,81	0,17	0,14	18,25	94,43	
6	32,91	0,28	16,31	3,43	8,55	3,21	14,21	0,20	0,38	15,13	94,62	
8	33,02	0,30	16,24	3,20	8,29	3,17	14,55	0,26	0,48	15,01	94,52	
10	32,70	0,24	16,05	3,17	8,79	2,68	14,42	0,18	0,47	14,65	93,33	
12	32,30	0,27	15,29	4,11	8,87	3,15	15,49	0,17	0,38	14,17	94,19	
14	32,17	0,30	15,35	3,30	9,19	3,46	14,26	0,08	0,37	14,40	92,90	
16	32,16	0,37	15,20	3,18	9,19	3,33	15,00	0,05	0,48	14,50	93,46	
18	31,97	0,34	15,13	3,50	9,21	3,23	14,77	0,17	0,48	14,27	93,07	
20	31,54	0,50	14,79	3,73	9,78	3,31	14,78	0,15	0,53	14,12	93,23	
22	32,09	0,44	14,57	3,94	10,67	3,37	14,82	0,19	0,48	13,33	93,91	
24	31,27	0,49	14,37	4,03	10,83	3,45	15,18	0,26	0,67	13,44	93,98	
26	31,81	0,47	14,23	4,24	11,05	3,79	15,55	0,28	0,61	12,69	94,72	
28	31,60	0,63	13,57	4,36	11,40	3,45	14,91	0,25	0,72	13,04	93,92	
30	31,01	0,79	12,77	6,45	12,88	2,20	15,24	0,28	0,97	11,71	94,29	
32	30,62	0,77	12,56	7,57	12,57	2,03	15,19	0,37	1,04	11,26	93,98	
34	30,74	0,97	12,36	7,56	12,42	1,70	15,62	0,35	1,03	11,39	94,13	
36	30,63	0,89	12,32	7,51	12,20	1,94	15,26	0,38	1,03	11,76	93,91	
38	30,75	0,92	12,76	7,87	12,67	1,92	15,37	0,34	1,18	11,88	95,67	
40	30,72	0,83	12,50	7,42	12,27	2,03	15,25	0,28	1,18	11,55	94,02	
42	30,59	0,79	12,65	7,50	12,31	2,15	15,41	0,41	1,17	11,87	94,85	
44	30,90	0,75	12,64	7,68	12,20	2,32	15,52	0,34	1,16	11,69	95,20	
46	30,59	0,86	12,65	7,15	12,20	2,10	15,96	0,26	1,21	11,85	94,84	
48	29,78	0,71	12,01	7,45	11,85	1,32	16,01	0,61	1,10	11,27	92,12	
50	30,26	0,81	12,24	7,36	11,90	1,73	15,18	0,52	1,13	11,01	92,15	
52	30,16	0,88	12,22	6,93	11,95	2,00	15,64	0,55	1,07	10,99	92,39	
54	30,60	0,83	12,19	7,26	11,55	1,80	14,97	0,44	1,05	11,34	92,03	
56	30,94	0,75	12,80	7,21	12,24	2,02	15,07	0,26	1,15	11,93	94,37	
58	31,08	0,88	12,83	7,17	12,47	1,78	15,57	0,33	1,15	11,77	95,04	
60	30,87	0,70	12,87	7,35	11,83	2,29	15,41	0,23	1,10	11,84	94,49	
62	30,57	0,98	12,75	7,36	12,10	1,72	15,18	0,43	1,34	11,81	94,24	
64	30,97	0,86	13,26	7,52	12,29	2,24	15,31	0,36	1,42	12,00	96,24	
66	30,98	1,00	12,93	7,49	12,33	1,77	14,72	0,28	1,32	11,69	94,51	
68	30,69	0,82	13,25	7,54	12,14	2,14	14,63	0,30	1,23	11,99	94,73	
70	30,86	0,90	13,26	7,37	12,36	1,88	14,66	0,23	1,30	12,06	94,87	
72	30,85	0,73	13,05	7,37	11,70	2,12	15,08	0,28	1,41	11,88	94,47	
74	30,49	0,82	13,33	7,35	12,57	1,93	14,54	0,12	1,41	12,19	94,76	
76	30,69	0,74	13,11	7,37	12,02	1,70	14,96	0,20	1,27	12,40	94,46	
78	30,76	0,85	12,77	7,72	12,22	1,68	15,38	0,40	1,09	11,73	94,60	
80	32,81	0,25	15,95	3,31	6,84	1,15	14,14	0,33	0,39	16,46	91,62	

ALLANITE TRAVERSEE 1	μm	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Σ
0	32,81	0,25	15,95	3,31	6,84	1,15	14,14	0,33	0,39	16,46	91,62	
2	31,53	0,14	15,00	2,96	7,87	2,73	14,84	0,13	0,30	14,91	90,43	
4	31,63	0,24	15,27	3,24	8,99	3,54	15,35	0,11	0,42	14,44	93,24	
6	31,60	0,09	14,67	3,34	8,76	3,89	14,88	0,30	0,46	14,29	92,29	
8	31,09	0,19	13,91	3,19	9,79	3,58	16,18	0,48	0,44	14,16	93,02	
10	30,97	0,13	14,44	3,43	10,05	3,56	15,35	0,22	0,56	13,80	92,51	
12	31,44	0,21	14,28	3,74	10,29	3,19	14,83	0,03	0,61	13,75	92,37	
14	31,20	0,23	14,05	3,72	10,64	3,31	14,40	0,24	0,54	13,01	91,37	
16	32,15	0,27	13,97	4,29	11,43	3,28	15,45	0,35	0,58	12,96	94,74	
18	31,63	0,33	13,78	4,11	11,21	3,08	14,98	0,33	0,63	12,75	92,83	
20	31,51	0,34	14,01	4,00	10,89	3,08	14,79	0,20	0,57	12,68	92,07	
22	30,98	0,32	13,90	4,05	11,11	2,52	15,34	0,40	0,68	12,98	92,28	
24	30,87	0,38	13,87	4,29	11,48	2,95	14,77	0,28	0,67	13,08	92,65	
26	30,81	0,40	13,60	4,44	10,84	3,11	15,48	0,11	0,54	13,05	92,36	
28	31,02	0,32	14,11	4,43	11,62	3,36	15,94	0,38	0,63	12,85	94,66	
30	31,19	0,39	13,66	4,22	11,35	3,91	16,02	0,30	0,68	12,58	94,31	
32	30,95	0,33	13,66	4,37	11,56	2,99	15,12	0,29	0,64	12,70	92,61	
34	31,63	0,29	13,63	4,64	11,29	2,84	15,71	0,15	0,69	12,48	93,36	
36	31,33	0,35	13,45	4,48	11,42	3,51	15,87	0,13	0,74	12,59	93,87	
38	31,44	0,41	13,69	4,61	11,88	3,21	15,87	0,33	0,73	12,54	94,71	
40	31,20	0,40	13,71	4,53	11,22	3,02	15,07	0,31	0,68	12,42	92,56	
42	30,66	0,38	13,43	4,63	12,05	2,57	15,47	0,17	0,68	12,45	92,49	
44	31,03	0,40	13,43	4,55	11,92	3,54	15,58	0,15	0,80	12,42	93,83	
46	30,67	0,42	13,57	5,08	11,79	2,82	15,77	0,36	0,81	12,45	93,73	
48	30,91	0,45	13,36	4,86	11,75	3,07	15,32	0,15	0,78	12,34	92,99	
50	30,59	0,49	13,20	4,98	12,14	3,28	15,69	0,11	0,65	12,41	93,54	
52	30,81	0,37	13,36	5,06	12,46	2,57	15,72	0,12	0,83	12,16	93,46	
54	30,96	0,51	13,03	4,70	11,89	2,99	15,26	0,25	0,72	12,10	92,41	
56	31,42	0,51	13,07	4,62	11,92	2,69	15,46	0,46	0,70	11,91	92,76	
58	31,34	0,46	12,88	5,05	11,83	2,76	15,39	0,30	0,73	12,41	93,16	
60	31,57	0,46	13,18	4,96	11,37	3,13	15,56	0,35	0,74	11,87	93,19	
62	30,86	0,38	13,07	5,17	12,22	3,52	15,99	0,21	0,81	12,12	94,35	
64	30,68	0,50	12,92	5,30	12,57	3,07	15,82	0,44	0,72	12,02	94,04	
66	30,55	0,54	12,38	5,34	12,52	2,72	16,31	0,49	0,70	11,86	93,40	
68	30,74	0,66	12,46	5,47	12,17	2,53	16,07	0,54	0,80	11,56	92,99	
70	30,75	0,55	12,42	5,03	12,11	3,43	15,80	0,56	0,74	11,42	92,82	
72	29,90	0,54	12,47	4,96	12,56	3,04	15,81	0,66	0,75	11,04	91,72	
74	31,24	0,57	12,69	5,12	12,28	3,09	14,32	0,64	0,83	11,08	91,86	
76	31,09	0,57	12,75	4,95	12,21	3,01	15,13	0,56	0,82	11,24	92,33	
78	30,62	0,59	12,41	5,03	12,28	2,32	14,96	0,80	0,79	11,22	91,03	
80	30,74	0,53	12,27	5,28	11,79	2,66	15,18	0,66	0,89	10,82	90,82	
82	30,22	0,59	12,59	4,98	12,17	2,31	15,49	0,36	0,86	11,26	90,83	
84	30,33	0,55	12,47	5,26	12,17	2,75	15,06	0,61	0,89	10,90	90,99	
86	30,20	0,53	12,48	5,41	12,48	2,52	15,31	0,42	0,85	11,13	91,32	
88	30,27	0,53	12,17	5,31	12,81	2,64	15,52	0,53	0,80	11,17	91,76	
90	29,81	0,60	12,10	4,89	12,18	2,64	15,69	0,89	0,92	10,82	90,54	
92	30,25	0,59	11,92	5,38	12,06	2,41	15,32	0,68	0,90	10,78	90,29	
94	30,04	0,54	12,06	5,41	12,43	2,60	15,95	0,51	0,72	11,01	91,26	
96	30,48	0,60	11,98	5,23	12,16	2,39	15,88	0,70	0,89	11,15	91,46	
98	30,45	0,67	11,99	5,61	12,54	2,18	15,68	0,24	0,95	10,83	91,15	
100	30,69	0,70	12,12	5,30	12,02	2,05	15,74	0,48	0,86	11,08	91,03	
102	30,63	0,72	12,18	5,55	12,29	2,28	16,52	0,63	0,83	10,90	92,53	
104	30,00	0,67	11,81	5,21	12,38	2,29	16,47	0,54	0,82	10,84	91,02	
106	30,15	0,59	11,93	5,56	12,29	2,87	16,33	0,69	0,80	10,85	92,05	

	Si	Nd	Al	Ce	Mg	Fe	La	Mn	Ti	Ca	
Si	1,000										
Nd	-0,214	1,000									
Al	0,965	-0,145	1,000								
Ce	-0,943	0,236	-0,962	1,000							
Mg	-0,705	-0,257	-0,748	0,762	1,000						
Fe	-0,615	0,363	-0,653	0,622	0,233	1,000					
La	-0,751	-0,302	-0,787	0,794	0,931	0,337	1,000				
Mn	-0,445	-0,182	-0,506	0,387	0,372	0,309	0,367	1,000			
Ti	-0,606	-0,589	-0,708	0,704	0,904	0,125	0,921	0,352	1,000		
Ca	0,958	-0,134	0,979	-0,962	-0,784	-0,581	-0,818	-0,520	-0,734	1,000	
Moyenne	14,72	2,17	7,35	9,25	0,38	11,77	4,43	0,31	0,33	9,22	
± s	0,77	0,62	1,10	2,33	0,18	0,54	1,64	0,16	0,15	1,75	
	SiO2	Nd2O3	Al2O3	Ce2O3	MgO	FeO	La2O3	MnO	TiO2	CaO	Σ
Moyenne	31,48	2,53	13,89	10,83	0,80	15,14	5,19	0,34	0,55	12,90	93,64
± s	1,65	0,72	2,08	2,73	0,37	0,69	1,92	0,18	0,25	2,44	

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne (ensemble des analyses)

	Si	Nd	Al	Ce	Mg	Fe	La	Mn	Ti	Ca	
Si	1,000										
Nd	-0,880	1,000									
Al	0,988	-0,874	1,000								
Ce	-0,973	0,903	-0,977	1,000							
Mg	-0,928	0,806	-0,937	0,956	1,000						
Fe	-0,664	0,738	-0,708	0,736	0,662	1,000					
La	-0,943	0,823	-0,942	0,972	0,931	0,696	1,000				
Mn	-0,113	0,001	-0,158	0,049	0,118	0,373	0,077	1,000			
Ti	-0,543	0,379	-0,596	0,713	0,728	0,351	0,740	-0,165	1,000		
Ca	0,970	-0,915	0,982	-0,986	-0,937	-0,652	-0,956	-0,106	-0,685	1,000	
Moyenne	15,63	2,34	8,81	6,14	0,16	11,32	2,35	0,18	0,15	11,52	
± s	1,01	0,89	1,24	2,90	0,10	0,56	1,04	0,11	0,08	1,94	
	SiO2	Nd2O3	Al2O3	Ce2O3	MgO	FeO	La2O3	MnO	TiO2	CaO	Σ
Moyenne	33,43	2,73	16,65	7,18	0,34	14,55	2,75	0,20	0,24	16,11	94,19
± s	2,17	1,04	2,34	3,40	0,21	0,71	1,22	0,12	0,14	2,71	

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne (zones Z1)

	Si	Nd	Al	Ce	Mg	Fe	La	Mn	Ti	Ca	
Si	1,000										
Nd	0,201	1,000									
Al	0,616	0,228	1,000								
Ce	-0,242	-0,107	-0,172	1,000							
Mg	0,030	-0,741	0,146	0,048	1,000						
Fe	-0,350	0,248	-0,388	0,082	-0,483	1,000					
La	0,011	-0,807	0,021	0,109	0,891	-0,355	1,000				
Mn	-0,467	0,051	-0,727	0,024	-0,269	0,240	-0,261	1,000			
Ti	-0,041	-0,833	-0,172	0,196	0,824	-0,309	0,884	-0,061	1,000		
Ca	0,566	0,128	0,883	-0,172	0,136	-0,200	0,113	-0,787	-0,111	1,000	
Moyenne	14,33	2,06	6,70	10,41	0,47	12,02	5,21	0,37	0,40	8,29	
± s	0,18	0,44	0,24	0,25	0,10	0,35	0,98	0,16	0,10	0,37	
	SiO2	Nd2O3	Al2O3	Ce2O3	MgO	FeO	La2O3	MnO	TiO2	CaO	Σ
Moyenne	30,65	2,40	12,66	12,19	0,96	15,46	6,10	0,41	0,66	11,59	93,10
± s	0,37	0,52	0,46	0,30	0,21	0,46	1,15	0,18	0,17	0,51	

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne (zones Z2)

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	65,13%	19,62%	8,36%	4,38%
Si	-0,931	-0,257	0,040	-0,082
Nd	-0,032	0,940	-0,202	0,274
Al	-0,969	-0,193	-0,015	-0,012
Ce	0,953	0,225	-0,141	0,051
Mg	0,869	-0,343	-0,174	0,096
Fe	0,567	0,594	0,180	-0,536
La	0,903	-0,321	-0,153	-0,068
Mn	0,527	-0,062	0,822	0,197
Ti	0,822	-0,571	-0,113	-0,059
Ca	-0,976	-0,146	0,002	-0,102

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.
(ensemble des analyses)

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	75,95%	12,45%	6,39%	3,65%
Si	-0,968	0,022	0,116	-0,190
Nd	0,896	-0,038	-0,413	-0,038
Al	-0,980	0,050	0,046	-0,131
Ce	1,000	0,067	-0,016	-0,017
Mg	0,961	0,047	0,124	0,069
Fe	0,754	-0,425	-0,088	-0,490
La	0,974	0,072	0,088	0,002
Mn	0,118	-0,918	0,345	0,146
Ti	0,683	0,451	0,550	-0,160
Ca	-0,987	-0,042	0,011	-0,133

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.
(zones Z1)

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	37,83%	32,43%	10,25%	7,72%
Si	0,212	-0,730	0,203	-0,206
Nd	-0,776	-0,480	-0,028	-0,169
Al	0,280	-0,903	-0,087	-0,042
Ce	0,066	0,306	-0,832	-0,448
Mg	0,928	0,163	0,057	0,027
Fe	-0,567	0,247	-0,363	0,628
La	0,923	0,246	-0,032	0,128
Mn	-0,454	0,705	0,330	-0,199
Ti	0,845	0,433	-0,005	0,010
Ca	0,311	-0,859	-0,197	0,217

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée.
(zones Z2)

ANNEXE VII

Microanalyses des agrégats de florencite 1 à 13

(ACP - matrice de corrélation linéaire et

pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

Traversées 1 et 2 du grain d'allanite corrodé

Microanalyses des veines blanches halloysitiques riches en Ce

(ACP - matrice de corrélation linéaire et

pourcentages de variance expliquée sur les axes factoriels)

AGREGAT 1	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	18,97	29,76	7,33	2,89	0,54	2,53	1,42	3,44	1,03	5,25	5,95	2,05	81,15	0,74	4,93
	17,41	26,75	8,30	2,82	0,53	4,22	1,30	2,60	0,89	4,97	6,51	2,49	78,78	0,79	3,85
	18,17	29,88	7,32	1,40	0,60	2,41	0,98	3,46	1,78	4,85	6,24	3,23	80,30	0,70	2,90
	20,17	30,67	2,01	0,45	0,29	0,43	0,93	4,21	1,81	4,09	6,94	3,77	75,77	0,83	2,09
	16,04	25,22	10,15	2,90	0,45	3,94	0,91	3,33	1,39	4,39	6,05	3,09	77,85	0,74	2,74
	19,18	30,95	3,74	1,18	0,46	0,73	1,07	3,06	1,87	4,53	4,80	3,18	74,75	0,57	2,75
	19,13	29,97	7,06	2,12	0,69	1,31	0,97	4,28	2,24	3,78	6,44	3,60	81,58	0,83	2,02
	17,67	27,41	7,61	1,89	0,53	3,12	0,86	2,58	1,47	5,91	6,69	2,62	78,37	0,71	4,35
	18,17	26,62	8,63	1,69	0,35	2,22	0,90	3,32	1,32	5,17	7,41	3,48	79,28	0,78	2,86
	20,01	30,41	5,01	1,43	0,33	1,12	0,88	4,19	1,56	4,37	7,38	3,83	80,52	0,84	2,20
	18,26	31,12	6,75	1,23	0,57	2,31	0,88	2,73	1,36	5,71	6,05	2,81	79,79	0,64	3,91
	16,86	28,82	7,26	2,05	0,26	2,92	0,95	2,71	1,40	5,63	6,56	2,86	78,26	0,70	3,80
	18,72	29,89	5,66	1,36	0,32	0,93	0,89	2,73	1,81	5,27	5,68	3,61	76,87	0,58	2,82
													Σ		
moyenne	18,37	29,04	6,68	1,80	0,46	2,17	1,00	3,28	1,53	4,92	6,36	3,12	78,71	0,73	3,17
± σ	1,18	1,91	2,14	0,74	0,13	1,21	0,17	0,63	0,37	0,65	0,70	0,54		0,09	0,91

AGREGAT 2	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	15,19	22,19	22,23	4,94	0,58	2,73	0,81	3,11	0,92	2,78	5,35	3,13	83,95	0,88	1,71
	16,58	23,99	16,03	2,65	0,56	2,22	0,92	3,66	1,40	3,90	5,75	3,59	81,25	0,72	2,09
	18,33	26,29	10,28	1,57	0,30	2,64	1,12	5,69	1,33	6,09	4,18	2,26	80,09	0,46	5,20
	19,00	29,03	9,52	0,72	0,36	0,89	1,59	6,56	1,15	3,91	5,05	1,46	79,24	0,86	5,17
	19,36	26,92	13,96	1,26	0,00	1,38	1,97	9,57	1,49	2,25	3,34	1,25	82,76	0,86	3,46
	18,76	30,08	7,03	0,61	0,42	0,87	1,20	4,91	1,03	5,62	6,60	2,07	79,21	0,78	5,24
	20,38	28,60	6,14	0,65	0,09	3,06	2,87	9,82	1,27	3,32	4,92	2,13	83,24	0,82	3,00
	19,28	25,82	13,18	1,66	0,00	0,99	2,08	9,18	1,71	2,25	3,42	1,25	80,82	0,88	3,47
	20,94	28,98	7,10	0,52	0,00	0,65	2,03	10,40	1,31	2,75	4,55	1,38	80,61	0,99	3,84
	19,18	26,21	14,59	1,48	0,60	1,73	2,05	9,86	1,20	2,48	2,95	1,38	83,71	0,69	3,46
	19,12	28,75	10,00	0,91	0,73	1,66	1,89	7,66	1,11	3,71	4,78	1,32	81,66	0,87	5,39
	18,64	30,70	6,99	0,69	0,64	1,10	1,36	4,30	1,05	5,74	7,48	2,44	81,12	0,83	4,53
	17,90	28,51	10,52	0,92	0,40	1,04	1,37	4,86	1,15	5,33	5,95	1,80	79,75	0,77	5,69
	17,04	28,05	9,58	2,44	0,40	1,60	0,93	2,56	1,46	5,15	5,05	2,22	76,50	0,62	4,46
	16,07	26,68	11,87	2,61	0,09	1,47	0,83	2,41	1,26	4,91	5,18	2,35	75,73	0,64	4,03
	15,15	25,19	14,82	3,63	0,63	2,06	0,80	1,96	0,98	5,23	5,53	2,25	78,23	0,67	4,49
	16,74	27,33	10,31	2,44	0,22	1,25	0,96	2,71	1,18	5,94	6,46	1,99	77,52	0,75	5,75
	16,18	26,27	12,88	2,74	0,37	1,52	0,97	2,66	1,06	5,70	5,22	1,82	77,37	0,64	6,05
													Σ		
moyenne	17,99	27,20	11,50	1,80	0,36	1,60	1,43	5,66	1,23	4,28	5,10	2,01	80,15	0,76	4,28
± σ	1,62	1,80	3,03	0,96	0,24	0,65	0,59	3,04	0,19	1,38	1,20	0,60		0,13	1,25

AGREGAT 3	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	20,50	30,63	1,96	0,66	0,00	0,62	1,05	5,16	1,86	4,28	6,89	3,56	77,19	0,82	2,32
	19,10	33,14	2,25	1,54	0,11	0,81	0,76	3,86	1,12	5,08	10,11	3,18	81,04	1,11	3,08
	20,09	32,57	1,76	0,36	0,19	0,50	1,30	6,35	2,11	3,58	5,37	3,30	77,48	0,74	2,09
	18,30	34,07	1,24	0,22	0,56	0,61	1,23	3,45	1,52	7,22	5,49	2,00	75,92	0,56	6,95
	18,42	36,58	1,35	0,59	0,18	0,36	1,24	3,56	1,95	6,33	5,82	2,23	78,60	0,62	5,46
	16,97	37,98	1,25	0,20	0,00	0,46	1,15	2,87	1,66	6,43	6,08	2,50	77,55	0,62	4,95
	18,17	38,39	1,64	0,43	0,00	0,65	1,14	2,75	2,46	7,06	6,49	2,53	81,71	0,62	5,39
	17,29	31,07	1,32	0,43	0,13	0,50	0,98	3,10	2,00	5,34	4,02	1,95	68,14	0,50	5,29
	18,33	32,25	1,52	0,22	0,00	0,46	1,10	3,25	2,16	5,60	4,49	2,13	71,50	0,53	5,06
	19,63	33,59	1,60	0,30	0,00	0,59	0,92	2,77	1,33	5,73	5,29	2,06	73,80	0,62	5,36
	18,58	34,23	2,29	0,73	0,21	0,94	1,32	3,11	2,49	5,55	4,69	2,98	77,11	0,50	3,59
	17,42	30,78	3,31	0,82	0,05	0,85	1,01	2,34	1,69	5,67	4,34	2,50	70,78	0,48	4,37
	17,11	34,69	2,74	0,58	0,12	0,80	1,13	2,31	1,74	6,27	5,02	2,77	75,28	0,50	4,37
	17,47	31,87	3,94	0,54	0,34	0,93	0,99	2,52	1,79	5,57	4,22	2,88	73,07	0,45	3,73
	16,32	29,93	4,72	1,21	0,20	1,60	0,82	1,86	1,44	4,80	4,12	2,20	69,23	0,53	4,20
	15,34	28,81	5,60	1,33	0,17	3,31	0,84	2,00	1,60	4,69	4,02	2,56	70,26	0,50	3,54
	15,10	25,75	6,15	1,29	0,39	2,53	0,90	3,94	2,13	1,86	3,64	1,99	65,67	0,91	1,80
	16,02	25,74	5,55	1,24	0,20	2,67	0,98	4,69	2,20	2,01	3,58	2,69	67,57	0,77	1,44
	17,04	29,86	5,55	1,04	0,47	2,94	0,89	4,47	2,17	2,66	3,84	2,25	73,19	0,73	2,27
	16,96	28,64	8,86	1,50	0,07	2,60	0,95	2,58	1,77	5,43	5,29	2,41	77,05	0,61	4,35
	18,04	30,75	6,17	0,93	0,14	2,55	1,03	3,69	1,73	5,47	5,11	3,04	78,64	0,54	3,47
	18,24	31,23	6,35	1,03	0,40	2,25	1,00	2,84	1,86	5,20	6,62	3,01	80,03	0,73	3,33
	17,49	26,79	10,64	1,78	0,31	2,42	1,01	4,50	1,56	3,97	6,68	2,93	80,06	0,89	2,62
	15,91	25,01	20,72	3,41	0,86	4,08	0,85	3,73	1,27	2,62	5,47	2,72	86,66	0,98	1,85
	15,31	24,24	21,15	4,04	0,65	4,15	0,80	4,19	1,22	2,55	5,44	2,75	86,50	0,99	1,79
	11,01	17,91	23,96	7,23	0,34	5,59	0,55	3,30	0,70	2,30	4,47	1,78	79,13	1,01	2,49
	11,86	19,57	24,17	5,98	0,59	5,57	0,73	2,96	0,91	2,12	4,46	2,86	81,77	0,91	1,43
	13,40	22,35	20,83	3,32	0,79	6,63	0,72	3,68	1,11	2,56	4,85	2,33	82,56	0,93	2,12
	12,14	23,00	18,90	2,29	0,32	9,77	0,64	2,45	0,82	3,08	4,08	1,42	78,91	0,82	4,17
	13,06	21,51	23,96	3,84	0,58	5,09	0,71	2,86	0,86	2,98	4,72	2,83	83,01	0,77	2,03
	15,99	24,56	16,37	2,45	0,51	2,01	0,93	2,26	1,16	5,83	5,24	2,64	79,95	0,56	4,27
	16,75	26,21	13,65	2,24	0,30	1,86	0,93	2,53	1,11	6,51	5,69	1,84	79,64	0,64	6,82
	17,05	27,83	12,26	1,84	0,04	1,34	0,89	2,13	1,28	6,30	6,26	2,33	79,53	0,66	5,21
	16,99	27,56	15,16	2,46	0,42	1,66	0,90	1,93	1,12	6,47	5,17	2,88	82,71	0,50	4,34
	16,75	26,33	15,04	3,05	0,34	1,66	0,92	2,25	1,11	6,43	5,18	2,07	81,13	0,56	6,00
	16,32	25,00	18,49	2,75	0,57	1,74	0,80	2,59	0,91	6,31	5,97	1,91	83,37	0,67	6,35
	14,51	23,03	24,62	4,02	0,94	2,20	0,66	1,92	0,91	5,02	4,93	1,92	84,67	0,65	5,04
	16,68	25,77	15,05	2,61	0,62	1,45	0,86	2,76	1,03	6,66	6,02	1,88	81,39	0,66	6,84
	16,99	26,62	14,74	2,60	0,48	1,39	0,89	2,72	0,95	5,98	5,52	2,57	81,47	0,58	4,48
	16,04	24,33	17,44	2,68	0,48	1,66	0,78	2,27	1,15	5,65	5,67	2,25	80,40	0,65	4,85
													Σ		
moyenne	16,62	28,50	10,11	1,89	0,33	2,24	0,93	3,11	1,50	4,88	5,26	2,47	77,84	0,69	3,98
± σ	2,05	4,94	8,10	1,59	0,25	2,01	0,18	0,93	0,49	1,62	1,15	0,45		0,17	1,59

AGREGAT 4	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	20,82	31,89	2,29	0,45	0,19	0,25	1,07	6,73	2,08	3,42	8,04	4,15	81,37	1,05	1,59
	20,24	32,42	1,83	0,33	0,00	1,07	1,11	4,84	2,03	2,90	7,20	2,91	76,90	1,18	1,92
	18,22	31,31	2,70	0,10	0,19	3,75	1,19	3,08	1,94	5,82	6,28	3,14	77,75	0,63	3,57
	19,80	31,69	5,15	0,83	0,04	2,06	1,18	4,22	2,41	3,51	7,44	2,10	80,44	1,20	3,21
	16,48	25,21	10,94	4,49	0,00	3,09	0,93	5,06	1,80	2,16	5,73	2,78	78,68	1,16	1,50
	17,31	28,74	10,73	1,09	0,38	2,50	0,96	2,71	1,71	4,48	6,61	2,29	79,49	0,88	3,78
	17,41	27,89	10,81	2,02	0,10	2,28	0,98	4,06	2,05	2,73	8,11	2,62	81,08	1,44	2,01
	13,45	26,72	13,11	1,21	0,00	14,08	0,99	2,13	1,37	3,06	4,16	2,15	82,42	0,73	2,74
	18,71	28,11	9,05	1,31	0,00	2,72	1,18	3,55	2,23	4,23	6,59	3,01	80,69	0,83	2,70
	19,04	30,15	5,79	0,79	0,19	2,32	1,10	4,46	2,51	4,23	5,57	2,80	78,97	0,72	2,91
	17,23	28,07	10,48	0,95	0,08	2,42	0,97	2,34	1,55	4,87	5,62	2,43	76,99	0,69	3,86
													Σ		
moyenne	18,07	29,29	7,54	1,23	0,11	3,32	1,06	3,92	1,97	3,76	6,49	2,76	79,52	0,96	2,71
± σ	2,06	2,36	4,08	1,20	0,12	3,69	0,10	1,36	0,35	1,07	1,19	0,58		0,26	0,86

AGREGAT 5	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	20,08	29,20	5,70	2,21	0,07	1,07	1,24	5,98	2,28	2,94	5,84	4,13	80,75	0,85	1,37
	14,04	26,10	8,57	1,01	0,21	1,17	0,67	3,23	0,68	4,63	7,67	2,55	70,53	0,96	3,49
	18,79	30,61	2,64	0,43	0,36	0,75	0,85	4,44	1,06	5,35	9,41	2,97	77,66	1,02	3,47
	20,89	28,46	3,88	0,97	0,50	0,91	1,46	6,88	2,08	4,53	4,79	2,02	77,37	0,66	4,32
	21,39	29,25	3,75	1,04	0,27	0,96	1,57	6,93	1,89	4,61	4,49	1,98	78,12	0,62	4,50
	19,90	28,81	3,07	0,71	0,00	0,60	1,47	6,80	2,20	4,89	4,09	2,22	74,74	0,52	4,25
	20,25	30,03	2,49	0,62	0,31	1,24	1,48	7,27	3,18	3,12	4,46	2,52	76,97	0,73	2,39
	20,42	29,33	3,67	0,55	0,16	2,20	1,52	6,86	2,43	4,98	4,83	3,21	80,18	0,54	2,99
	21,21	29,04	5,00	0,98	0,43	1,44	1,46	7,11	2,13	4,56	4,59	1,99	79,96	0,63	4,42
	18,78	27,37	4,77	0,92	0,23	7,10	1,55	6,10	1,82	4,92	4,47	1,66	79,68	0,62	5,72
	21,05	28,25	5,52	0,97	0,56	1,35	1,56	7,11	1,96	4,75	4,40	1,98	79,48	0,59	4,63
	20,96	26,00	7,61	1,01	0,43	0,64	1,31	7,81	1,63	5,20	3,75	1,77	78,11	0,49	5,66
	21,42	28,15	4,31	1,18	0,37	0,45	1,48	6,73	1,92	4,98	3,81	1,64	76,45	0,53	5,85
	21,40	26,54	6,30	1,56	0,71	0,54	1,41	7,22	1,68	5,30	3,97	1,93	78,56	0,50	5,30
	20,14	28,13	8,09	1,62	0,61	0,95	1,49	6,70	1,81	4,61	4,36	1,50	80,01	0,66	5,90
	18,53	24,24	13,85	2,60	0,60	1,80	1,35	6,06	1,39	4,35	4,40	1,98	81,15	0,63	4,23
													Σ		
moyenne	19,96	28,10	5,58	1,15	0,36	1,45	1,37	6,45	1,88	4,61	4,96	2,25	78,11	0,66	4,28
± σ	1,85	1,67	2,89	0,59	0,20	1,58	0,26	1,15	0,57	0,68	1,51	0,69		0,16	1,30

AGREGAT 6	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	18,96	29,35	5,64	0,94	0,05	4,18	1,09	4,10	1,81	6,52	4,52	3,04	80,21	0,43	4,13
	19,70	31,19	3,42	0,45	0,00	4,67	1,13	4,25	1,86	5,92	4,73	3,57	80,88	0,45	3,20
	20,96	30,64	2,35	0,13	0,27	0,52	1,52	5,54	2,30	4,98	4,79	2,63	76,64	0,57	3,65
	20,37	30,44	1,83	0,42	0,27	0,91	1,42	4,60	2,14	6,10	4,34	2,13	74,98	0,48	5,51
	20,70	30,42	1,68	0,44	0,04	1,45	1,83	6,01	2,25	3,39	4,77	3,47	76,45	0,67	1,88
	14,05	27,37	5,91	2,11	0,19	9,81	0,97	4,24	1,13	2,91	5,71	2,00	76,41	1,06	2,81
	20,43	29,80	4,23	0,80	0,81	1,16	1,31	4,63	1,89	6,28	4,57	2,43	78,34	0,48	4,97
	19,18	29,66	5,25	1,37	0,10	1,63	1,43	3,23	1,83	6,02	4,33	3,80	77,81	0,40	3,05
	20,90	29,85	2,27	0,23	0,00	0,24	1,26	3,86	1,94	6,09	3,81	3,35	73,80	0,36	3,50
	20,43	30,89	3,83	0,67	0,00	1,23	1,45	3,89	2,16	6,14	4,68	2,88	78,25	0,47	4,12
	18,01	23,90	11,32	0,61	1,32	0,82	0,83	4,87	1,32	5,86	5,28	2,52	76,67	0,57	4,49
													Σ		
moyenne	19,43	29,41	4,34	0,74	0,28	2,42	1,29	4,48	1,88	5,47	4,68	2,89	77,31	0,54	3,76
± σ	2,01	2,09	2,77	0,57	0,42	2,84	0,28	0,79	0,37	1,22	0,50	0,60		0,19	1,03

AGREGAT 7	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	16,53	20,99	15,36	3,24	0,18	2,06	0,87	3,26	1,05	3,30	6,54	3,20	76,59	0,96	1,99
	14,34	17,44	23,93	5,42	0,56	2,59	0,56	2,46	0,76	2,36	4,43	1,96	76,81	0,95	2,32
	14,07	20,71	26,10	6,11	0,77	3,55	0,58	2,03	0,87	2,93	4,17	1,93	83,83	0,78	2,93
	14,35	19,54	22,85	4,76	0,87	2,57	0,65	2,02	0,81	4,61	5,10	1,39	79,52	0,79	6,42
	13,79	20,13	21,99	4,54	1,11	3,67	0,68	2,34	0,62	3,93	5,32	1,91	80,02	0,82	3,97
	13,47	19,01	24,24	4,72	0,73	2,99	0,60	1,81	0,99	4,01	4,43	1,77	78,78	0,69	4,38
	15,82	21,37	16,00	3,04	0,52	2,18	0,86	2,25	0,82	5,50	5,61	1,63	75,60	0,73	6,49
	16,80	25,65	12,55	2,56	0,48	2,08	0,80	2,59	1,26	5,78	6,38	2,94	79,87	0,66	3,79
	16,67	27,00	11,24	2,42	0,31	2,76	0,87	3,36	1,64	4,56	6,01	2,39	79,23	0,78	3,67
	16,94	26,54	12,09	2,78	0,28	3,29	0,90	3,14	1,44	4,66	6,28	1,96	80,31	0,86	4,58
	13,19	14,33	19,52	4,95	0,42	3,20	0,61	3,26	0,76	2,55	4,68	2,46	69,93	0,89	1,99
	16,63	26,42	10,88	2,50	0,34	3,36	0,84	2,33	1,09	6,15	6,14	2,17	78,85	0,67	5,47
	14,90	23,38	18,22	4,57	0,68	3,62	0,73	2,13	0,94	4,45	5,61	2,26	81,49	0,75	3,79
	15,52	22,37	21,40	4,22	0,97	3,58	0,62	2,44	0,98	3,36	5,87	2,98	84,28	0,87	2,18
	12,77	17,49	24,45	6,40	0,69	3,45	0,60	2,49	0,75	3,08	4,67	2,68	79,53	0,76	2,22
	14,07	20,77	23,04	4,57	0,69	2,97	0,76	2,39	0,83	3,38	5,20	2,14	80,79	0,86	3,05
													Σ		
moyenne	14,99	21,45	18,99	4,17	0,60	3,00	0,72	2,52	0,98	4,04	5,40	2,24	79,09	0,80	3,70
± σ	1,42	3,64	5,27	1,28	0,26	0,56	0,12	0,48	0,27	1,14	0,77	0,51		0,09	1,48

AGREGAT 8	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	17,83	28,45	5,09	0,25	0,06	1,93	1,35	5,43	1,51	2,98	7,12	2,90	74,92	1,15	1,98
	19,90	29,45	0,93	0,04	0,00	0,32	1,41	6,09	2,47	2,86	8,47	3,30	75,25	1,35	1,67
	16,17	27,57	1,27	0,18	0,00	0,32	0,81	3,67	1,05	4,00	10,82	2,77	68,64	1,46	2,78
	19,86	31,42	1,31	0,00	0,00	0,25	1,67	6,13	2,01	3,52	7,70	2,98	76,85	1,10	2,28
	20,12	31,29	0,97	0,69	0,00	0,33	1,22	5,37	2,09	3,11	8,21	3,28	76,68	1,24	1,83
	19,29	30,72	0,98	0,27	0,00	0,29	1,20	4,96	1,89	3,75	8,41	3,07	74,82	1,14	2,35
	19,61	29,58	0,87	0,24	0,00	0,24	1,12	4,71	1,76	3,27	7,69	2,42	71,52	1,24	2,60
	17,61	30,21	1,00	0,37	0,14	0,39	1,04	4,63	1,80	3,33	7,65	2,50	70,67	1,21	2,57
	19,81	29,86	0,98	0,00	0,00	0,29	1,32	6,34	2,30	2,49	5,84	3,13	72,35	1,04	1,54
	18,98	29,81	1,05	0,08	0,01	0,28	1,57	5,70	2,14	2,94	5,83	2,70	71,10	0,97	2,10
	18,10	32,66	1,05	0,00	0,02	0,24	1,20	5,54	1,88	3,28	7,51	2,80	74,28	1,15	2,26
	17,65	29,10	0,98	0,24	0,00	0,18	0,97	2,97	1,27	3,43	9,34	3,05	69,20	1,35	2,17
	19,54	29,90	1,59	0,39	0,00	0,35	1,30	5,96	1,74	2,68	5,81	3,08	72,34	0,99	1,68
	19,14	29,16	1,13	0,35	0,00	0,27	1,22	5,29	1,68	3,46	8,62	2,90	73,22	1,26	2,31
	18,01	28,42	3,89	0,26	0,00	0,61	1,56	6,20	1,87	3,02	6,27	3,51	73,61	0,94	1,66
													Σ		
moyenne	18,77	29,84	1,54	0,22	0,02	0,42	1,26	5,27	1,83	3,21	7,69	2,96	73,03	1,17	2,12
±σ	1,15	1,30	1,23	0,19	0,04	0,43	0,23	0,96	0,37	0,40	1,40	0,30		0,15	0,38

AGREGAT 9	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	12,97	24,07	16,72	1,03	0,44	1,44	0,84	1,70	0,84	4,57	6,81	2,00	73,42	0,94	4,40
	15,88	25,84	15,77	0,80	0,34	1,65	1,17	2,32	0,96	5,72	5,45	1,87	77,77	0,66	5,91
	15,13	23,17	19,46	1,41	0,33	1,79	0,95	2,10	1,07	4,97	4,85	1,93	77,19	0,64	4,96
	18,22	28,13	7,68	0,48	0,28	2,62	1,29	4,67	1,93	3,55	6,55	3,64	79,04	0,87	1,88
	17,96	28,04	8,48	0,88	0,21	2,95	1,25	3,89	1,76	4,92	6,36	3,24	79,94	0,71	2,93
	17,62	26,91	7,51	1,00	0,00	2,74	1,10	5,00	1,59	4,28	6,21	2,48	76,43	0,83	3,33
	18,96	30,61	2,46	0,26	0,02	2,23	1,27	3,87	2,17	5,04	5,44	2,41	74,74	0,66	4,03
	19,22	32,21	2,87	0,08	0,36	2,30	1,39	5,31	2,05	4,04	6,77	2,54	79,12	0,93	3,07
	18,99	29,16	2,53	0,57	0,30	2,63	1,40	4,55	2,16	3,90	5,37	3,22	74,77	0,70	2,34
	15,70	25,87	6,13	0,83	0,29	7,02	0,70	3,37	0,86	5,66	8,03	1,90	76,34	0,97	5,75
	19,78	31,79	1,67	0,17	0,00	0,86	1,05	5,21	1,30	5,50	8,67	3,39	79,39	0,88	3,13
	18,68	30,22	2,80	0,33	0,34	2,51	1,43	3,34	2,09	5,57	6,23	2,75	76,28	0,68	3,90
	18,98	28,68	4,35	0,46	0,29	2,05	0,85	4,28	1,41	4,69	7,64	2,77	76,45	0,93	3,26
													Σ		
moyenne	17,55	28,05	7,57	0,64	0,25	2,52	1,13	3,82	1,55	4,80	6,49	2,63	76,99	0,80	3,76
±σ	2,02	2,81	6,03	0,39	0,15	1,47	0,24	1,19	0,51	0,71	1,12	0,61		0,13	1,23

AGREGAT 10	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	13,06	20,51	20,55	2,29	0,33	7,16	0,74	1,90	0,98	5,35	3,32	4,01	80,18	0,33	2,57
	13,58	20,75	22,91	2,64	0,31	3,59	0,57	2,28	0,95	5,96	3,64	2,41	79,59	0,39	4,76
	11,95	20,58	23,93	2,85	0,20	6,66	0,64	1,90	0,88	4,46	2,76	2,29	79,10	0,37	3,75
	12,88	20,04	25,13	2,78	0,19	5,91	0,61	2,01	0,76	4,77	3,25	2,95	81,26	0,38	3,12
	15,13	21,83	19,36	1,88	0,02	3,09	0,75	4,29	1,34	6,21	3,56	1,98	79,43	0,40	6,06
	13,79	21,92	18,09	1,64	0,14	9,67	0,62	3,49	0,80	5,52	3,60	2,38	81,66	0,41	4,48
	14,85	22,08	20,65	2,01	0,21	4,34	0,85	4,75	1,17	6,05	2,92	1,30	81,19	0,38	8,95
	13,95	20,00	21,21	2,18	0,53	6,90	0,88	1,87	0,79	6,17	4,80	4,70	83,98	0,41	2,53
	13,98	21,60	21,67	2,38	0,30	4,56	0,66	2,15	1,04	6,38	2,65	3,10	80,47	0,25	3,97
	13,23	20,26	21,99	2,38	0,33	9,38	0,70	1,32	0,53	4,17	4,79	3,88	82,96	0,56	2,07
	12,41	19,35	22,10	2,35	0,00	7,61	0,63	1,63	0,68	3,72	4,26	4,02	78,75	0,53	1,79
	14,20	23,78	21,48	2,12	0,63	9,71	0,74	1,86	0,78	4,85	4,03	3,85	88,04	0,43	2,43
	14,71	20,87	20,51	2,20	0,08	4,48	0,67	2,35	0,97	6,74	3,40	2,87	79,84	0,32	4,53
	13,66	19,78	11,41	1,16	0,53	10,03	0,78	2,18	0,56	6,94	5,67	4,99	77,69	0,44	2,68
	12,11	21,41	14,71	1,49	0,24	16,32	0,69	0,79	0,38	4,66	5,96	6,68	85,45	0,54	1,35
													Σ		
moyenne	13,57	20,98	20,38	2,16	0,27	7,29	0,70	2,32	0,84	5,46	3,91	3,43	81,31	0,41	3,67
±σ	0,97	1,14	3,48	0,47	0,19	3,41	0,09	1,07	0,25	0,98	1,01	1,37		0,08	1,95

AGREGAT 11	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	11,33	17,89	31,15	4,96	0,40	4,50	0,66	2,01	0,65	2,18	2,75	1,29	79,77	0,72	3,26
	11,91	18,29	32,03	4,94	0,69	5,42	0,67	2,15	0,74	2,28	2,60	2,23	83,94	0,55	1,98
	13,65	19,36	28,66	3,66	0,78	5,96	0,86	2,79	0,90	3,19	3,26	1,93	84,99	0,58	3,20
	10,33	17,12	35,35	6,50	0,79	5,81	0,53	1,59	0,54	1,26	2,49	1,32	83,61	0,93	1,85
	13,35	25,23	3,03	0,37	0,23	3,00	1,13	2,35	0,78	4,84	8,33	2,80	65,43	0,99	3,33
	19,14	28,77	8,95	1,57	0,21	1,74	1,44	4,96	1,72	4,99	4,29	2,84	80,61	0,49	3,39
	21,28	31,72	2,54	0,59	0,02	1,20	1,66	5,21	2,48	4,13	4,61	2,90	78,34	0,60	2,75
	17,62	28,04	8,02	1,67	0,24	1,63	0,84	3,67	1,02	4,92	8,39	3,04	79,10	0,96	3,12
	16,66	28,78	7,72	2,37	0,35	1,52	0,85	3,35	0,78	4,87	8,36	2,79	78,41	0,99	3,37
													Σ		
moyenne	15,03	23,91	17,49	2,96	0,41	3,42	0,96	3,12	1,07	3,63	5,01	2,35	79,36	0,75	2,92
± σ	3,80	5,72	13,84	2,16	0,28	2,00	0,38	1,29	0,63	1,44	2,62	0,69		0,21	0,60

AGREGAT 12	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	20,19	30,79	1,66	0,43	0,01	0,96	1,66	6,69	2,02	3,23	6,63	3,39	77,66	0,96	1,83
	19,60	28,89	2,59	0,78	0,18	1,74	1,30	5,68	1,65	3,15	5,83	2,95	74,34	0,90	2,06
	15,13	27,40	6,00	1,04	0,36	1,35	0,59	2,31	0,51	5,66	9,60	2,57	72,52	1,05	4,24
	18,00	24,87	13,95	3,01	0,63	2,41	1,03	4,14	1,15	3,27	6,47	2,52	81,45	1,03	2,50
	20,11	32,52	3,49	1,14	0,25	0,99	1,16	5,34	1,12	4,35	8,40	4,26	83,12	0,93	1,97
	16,52	28,45	10,52	1,06	0,64	4,83	0,93	2,54	1,42	6,01	4,25	3,36	80,50	0,41	3,45
													Σ		
moyenne	18,26	28,82	6,37	1,24	0,34	2,05	1,11	4,45	1,31	4,28	6,86	3,18	78,27	0,88	2,67
± σ	2,09	2,66	4,89	0,91	0,25	1,47	0,36	1,77	0,52	1,29	1,90	0,65		0,24	0,97

AGREGAT 13	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce*	(La/Nd)ch
	8,11	13,56	34,27	7,64	0,74	17,65	0,26	1,21	0,13	0,77	2,60	1,62	88,56	1,26	0,92
	12,65	18,61	31,66	4,37	0,66	5,17	0,62	1,81	0,61	3,66	3,36	2,15	85,33	0,52	3,29
	15,26	21,31	23,37	3,26	0,88	3,66	0,72	2,81	0,89	5,55	3,65	1,83	83,20	0,45	5,85
	7,94	14,34	41,80	7,08	0,75	10,00	0,31	1,05	0,15	0,73	1,53	0,94	86,62	0,92	1,49
	11,59	18,07	34,60	5,03	0,66	6,90	0,54	1,53	0,62	2,96	2,44	1,60	86,55	0,48	3,56
	11,24	17,61	35,62	6,22	0,75	7,54	0,47	1,55	0,33	1,78	3,47	1,74	88,32	0,94	1,98
	12,78	20,31	30,49	5,28	0,69	5,52	0,57	2,45	0,84	2,27	3,68	1,24	86,14	0,95	3,52
	13,53	20,08	26,32	4,33	0,73	4,30	0,71	2,26	0,86	3,19	4,53	1,96	82,79	0,80	3,14
													Σ		
moyenne	11,64	17,98	32,27	5,40	0,73	7,59	0,53	1,83	0,55	2,61	3,16	1,63	85,94	0,79	2,97
± σ	2,54	2,79	5,73	1,49	0,07	4,53	0,17	0,62	0,31	1,60	0,93	0,39		0,28	1,53

	P	Ti	Sr	Nd	Th	Si	Ca	Al	Fe	Ba	La	Ce			
P	1,000														
Ti	-0,781	1,000													
Sr	0,774	-0,658	1,000												
Nd	0,204	-0,345	0,168	1,000											
Th	-0,374	0,507	-0,448	-0,167	1,000										
Si	-0,701	0,453	-0,545	0,092	0,297	1,000									
Ca	0,768	-0,632	0,602	-0,002	-0,330	-0,471	1,000								
Al	0,834	-0,811	0,733	0,220	-0,515	-0,634	0,583	1,000							
Fe	-0,873	0,889	-0,762	-0,336	0,512	0,598	-0,634	-0,907	1,000						
Ba	0,679	-0,443	0,542	-0,080	-0,217	-0,432	0,820	0,376	-0,481	1,000					
La	0,319	-0,470	0,059	0,165	-0,232	-0,232	0,079	0,399	-0,373	-0,194	1,000				
Ce	0,446	-0,478	0,193	0,402	-0,244	-0,415	0,165	0,510	-0,590	0,100	0,218	1,000			
moyenne	7,39	1,19	1,19	2,20	0,35	1,32	0,73	14,11	8,97	3,31	3,81	4,63			
± s	1,28	1,08	0,47	0,67	0,24	1,28	0,26	2,62	7,58	1,68	1,23	1,40			
moyenne	P2O5	TiO2	SrO	Nd2O3	ThO2	SiO2	CaO	Al2O3	FeO	BaO	La2O3	Ce2O3	Σ		
± s	16,93	1,99	1,40	2,57	0,40	2,82	1,03	26,67	11,54	3,69	4,46	5,42	78,93		
	2,94	1,80	0,56	0,79	0,28	2,74	0,36	4,94	9,74	1,87	1,44	1,63			

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	52,65%	14,77%	8,32%	7,06%
P	0,944	-0,120	-0,014	-0,109
Ti	-0,888	-0,195	-0,016	-0,150
Sr	0,809	-0,215	0,104	0,175
Nd	0,265	0,606	0,655	0,083
Th	-0,559	-0,155	0,059	-0,543
Si	-0,700	0,147	0,348	0,405
Ca	0,761	-0,463	0,062	0,086
Al	0,911	0,144	-0,117	-0,003
Fe	-0,954	-0,150	-0,047	0,018
Ba	0,618	-0,661	0,211	-0,033
La	0,353	0,584	-0,575	0,132
Ce	0,532	0,473	0,197	-0,539

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée

TRAVERSEE 1	μm	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce* (La/Nd)ch
0	18,96	18,72	14,93	0,93	0,24	0,37	0,73	0,51	0,12	8,75	13,36	2,65	80,25	1,09	6,36
2	18,41	14,79	17,52	1,12	0,00	0,49	0,73	0,48	0,27	9,09	15,05	3,08	81,03	1,13	5,69
4	18,15	20,44	14,46	1,22	0,09	0,60	0,84	0,80	0,51	8,17	11,76	1,83	78,88	1,13	8,61
6	16,23	17,51	16,81	1,24	0,00	0,95	0,68	0,16	0,19	9,49	13,63	3,63	80,51	0,94	5,03
8	16,64	17,93	16,72	1,27	0,03	0,63	0,63	0,00	0,06	9,05	13,92	2,78	79,66	1,09	6,27
10	16,44	14,73	17,27	1,15	0,05	3,02	1,41	0,16	0,10	10,23	15,20	3,31	83,08	1,03	5,95
12	6,53	10,65	14,24	1,06	0,32	22,27	8,20	0,00	0,02	9,33	14,66	4,08	91,36	0,99	4,41
14	0,14	12,54	13,67	1,21	0,00	30,52	10,83	0,00	0,03	7,32	11,03	2,09	89,38	1,09	6,76
16	0,21	12,54	14,49	1,03	0,15	30,55	11,15	0,00	0,00	7,54	11,05	2,46	91,18	1,02	5,90
18	0,10	12,61	14,13	0,95	0,01	30,40	11,00	0,00	0,00	7,52	11,48	2,31	90,50	1,08	6,28
20	0,11	12,44	13,49	1,13	0,00	30,28	11,02	0,00	0,02	7,33	11,21	2,45	89,48	1,05	5,76
22	0,02	12,63	13,53	1,06	0,08	30,26	11,24	0,00	0,00	7,49	9,88	2,49	88,67	0,91	5,80
24	0,15	12,64	13,73	1,20	0,00	30,49	11,19	0,00	0,00	8,00	10,95	2,23	90,58	1,00	6,91
26	0,09	12,53	13,87	1,15	0,00	30,60	11,20	0,00	0,00	7,76	11,14	2,69	91,03	0,98	5,56
28	0,13	12,60	14,28	1,25	0,16	30,49	10,97	0,00	0,00	7,87	10,88	2,31	90,94	0,99	6,56
30	0,14	12,39	13,89	1,39	0,10	30,96	11,09	0,00	0,00	7,36	10,55	2,25	90,11	1,02	6,32
32	0,17	12,61	14,51	1,27	0,05	30,73	11,08	0,00	0,00	7,53	10,64	2,45	91,04	0,98	5,93

moyenne des analyses de phosphates de 0 à 8 μm

													Σ		
moyenne	17,68	17,88	16,09	1,15	0,07	0,61	0,72	0,39	0,23	8,91	13,55	2,79	80,06	1,07	6,14
$\pm \sigma$	1,18	2,06	1,32	0,14	0,10	0,22	0,08	0,31	0,18	0,49	1,19	0,66			

TRAVERSEE 2	μm	P2O5	Al2O3	FeO	TiO2	ThO2	SiO2	CaO	BaO	SrO	La2O3	Ce2O3	Nd2O3	Σ	Ce/Ce* (La/Nd)ch
0	0,12	12,87	15,32	0,87	0,06	31,48	11,73	0,00	0,00	7,54	10,89	2,26	93,16	1,03	6,44
2	0,13	13,03	15,30	1,25	0,00	31,24	11,35	0,08	0,00	7,07	11,14	2,74	93,34	1,03	4,97
4	2,87	14,57	15,25	0,89	0,00	28,40	9,87	0,00	0,00	7,75	11,42	2,72	93,75	1,00	5,50
6	11,65	20,96	17,74	1,05	0,00	9,43	2,67	0,38	0,16	8,02	11,56	3,11	86,73	0,94	4,98
8	16,95	29,12	5,35	0,43	0,28	8,03	2,76	1,57	1,11	6,46	7,46	3,30	82,82	0,69	3,77
10	19,66	33,98	1,52	0,38	0,00	1,02	1,01	1,49	1,53	7,07	6,87	3,12	77,65	0,61	4,37
12	18,66	32,94	1,62	0,33	0,00	0,67	0,90	2,15	1,21	7,30	6,64	2,25	74,67	0,64	6,26
14	19,30	34,48	1,71	0,57	0,18	1,27	1,05	2,02	1,81	4,72	5,15	3,30	75,55	0,59	2,76
16	19,48	36,89	1,40	0,19	0,05	0,75	0,91	1,95	1,03	7,30	6,68	2,05	78,69	0,67	6,87
18	20,04	33,97	1,82	0,28	0,00	1,85	0,98	2,30	1,63	2,80	4,36	3,26	73,28	0,71	1,65
20	20,43	35,69	2,24	0,39	0,00	2,91	0,97	2,37	1,70	3,71	4,96	3,02	78,37	0,68	2,37
22	18,72	30,13	4,27	0,47	0,02	3,46	1,62	1,88	1,46	6,73	7,50	2,78	79,05	0,71	4,67
24	19,57	29,56	7,46	0,68	0,19	1,43	1,18	2,12	1,20	7,32	8,74	2,61	82,07	0,80	5,40
26	17,73	28,41	6,57	0,68	0,30	4,17	1,91	1,80	1,10	7,31	9,39	2,50	81,88	0,88	5,63
28	7,12	20,08	10,23	1,14	0,41	20,12	6,79	0,78	0,44	6,45	8,42	2,67	84,65	0,84	4,66
30	1,65	13,49	14,97	1,18	0,10	27,69	9,67	0,04	0,00	7,74	11,12	2,25	89,91	1,04	6,63
32	0,24	12,28	13,95	0,76	0,14	30,02	10,49	0,13	0,00	7,71	11,03	2,47	89,23	1,00	6,02
34	0,12	12,39	14,56	0,94	0,29	29,96	10,71	0,09	0,00	7,46	11,36	2,36	90,23	1,07	6,10
36	0,06	12,24	14,89	1,18	0,00	30,11	10,90	0,00	0,00	7,85	11,38	1,94	90,54	1,10	7,79
38	0,11	12,61	15,51	1,11	0,00	30,19	10,91	0,00	0,00	7,31	11,28	2,30	91,32	1,08	6,13
40	0,12	12,05	15,22	0,94	0,07	29,80	10,50	0,00	0,00	7,17	11,16	2,89	89,92	1,01	4,78
42	0,23	11,82	15,16	1,01	0,16	29,93	10,64	0,00	0,00	7,39	10,84	2,36	89,54	1,02	6,03
44	0,15	11,97	15,96	0,68	0,08	30,39	10,88	0,05	0,00	7,30	11,61	2,98	92,04	1,02	4,72

moyenne des analyses de phosphates de 10 à 24 μm

														Σ	
moyenne	19,48	33,46	2,76	0,41	0,05	1,67	1,08	2,03	1,45	5,87	6,36	2,80	77,42	0,66	4,04
$\pm \sigma$	0,60	2,53	2,11	0,16	0,08	1,02	0,24	0,27	0,27	1,85	1,46	0,46			

moyenne des analyses de l'allanite

														Σ	
moyenne	0,12	12,39	14,48	1,09	0,07	30,33	10,95	0,01	0,00	7,52	11,02	2,43	90,42	1,02	5,97
$\pm \sigma$	0,05	0,28	0,80	0,18	0,09	0,33	0,23	0,03	0,00	0,26	0,45	0,28			

FeO	SiO2	Ce2O3	Al2O3	TiO2	Σ
1,41	28,32	24,70	23,44	1,63	79,50
1,48	26,28	27,82	21,72	1,88	79,18
1,48	26,28	27,82	21,72	1,88	79,17
1,13	25,05	28,62	21,40	1,79	77,99
0,76	27,17	9,39	22,86	0,79	60,97
1,70	32,57	20,18	27,28	1,19	82,92
2,12	29,81	28,20	24,07	1,88	86,08
1,52	32,39	21,94	27,02	1,09	83,96
2,27	27,17	27,83	22,22	1,29	80,78
1,83	33,28	17,08	29,24	0,86	82,29
1,02	26,62	25,74	23,25	1,39	78,02
1,16	27,57	21,83	25,21	1,27	77,04
0,93	24,64	18,19	21,41	0,97	66,14
1,48	25,42	34,28	21,57	1,83	84,58
1,05	23,01	24,47	20,68	1,59	70,80
0,75	45,74	0,60	39,97	0,00	87,06

analyses de veines halloysitiques riches en cérianite

	Fe	Si	Ce	Al	Ti
Fe	1,000				
Si	-0,050	1,000			
Ce	0,518	-0,717	1,000		
Al	-0,154	0,984	-0,759	1,000	
Ti	0,211	-0,408	0,867	-0,529	1,000
moyenne	1,11	12,95	20,39	12,45	0,71
± s	0,32	1,38	4,98	1,31	0,19

matrice de corrélation linéaire et composition chimique moyenne

	AXE 1	AXE 2	AXE 3	AXE 4
	63,20%	29,40%	9,40%	2,10%
Fe	0,121	-0,948	-0,320	-0,128
Si	-0,874	-0,444	0,230	0,127
Ce	0,958	-0,372	-0,059	0,244
Al	-0,920	-0,363	0,140	0,024
Ti	0,786	-0,319	0,540	-0,109

coordonnées des variables sur les axes factoriels 1-2-3-4 et % de variance expliquée

UNIVERSITE DE NANCY I

NOM DE L'ETUDIANT : BRAUN JEAN-JACQUES

NATURE DE LA THESE : DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I EN PEDOLOGIE

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 11 AVR. 1991 n° 146

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



RESUME

La géochimie et la minéralogie du thorium, de l'uranium et des terres rares ont été étudiées dans un profil latéritique développé aux dépens d'une syénite (Akongo, Sud-Ouest Cameroun). Le thorium a été utilisé en tant qu'élément invariant dans les calculs de bilans isoélémentaires. Dans la roche mère, le thorium est contrôlé par les minéraux accessoires suivants : allanite, épidote, sphène et apatite. Ces minéraux sont détruits dès les premiers stades de l'altération saproliitique. Le thorium libéré est immobilisé *in situ* sous forme de thorianite (ThO_2). Les minéraux accessoires, habituellement riches en uranium (allanite, sphène) sont très pauvres. L'uranium est déjà mobilisé et accumulé dans les cristaux d'augite égyptique. Avant même que, dès la saprolite, la totalité de l'augite égyptique est détruite, l'uranium qu'elle contenait est évacué hors du profil. La mobilité de cet élément est comparable à celle des alcalins et des alcalino-terreux les plus mobiles (Na, Ca, Mg). Dans les différentes zones du profil latéritique, les terres rares ont un comportement contrasté. La majeure partie des terres rares est évacuée des horizons supérieurs riches en fer. Dans la zone de battenon de la nappe périalitique (saproliite et plinthite), les terres rares peuvent être accumulées de façon absolue dans deux types d'environnements. Le premier correspond aux zones argileuses où les solutions du sol ont un temps de résidence plus long lors de la vidange de la nappe : taches blanches de la base de la plinthite et veines blanches du sommet du saproliite, enrichies en terres rares intermédiaires par rapport à la syénite de référence, et veines blanches du milieu du saproliite, enrichies en terres rares légères surtout en cérium. Le second correspond à la syénite pourrie et aux veines blanches très poreuses de la base du saproliite. Dans ces zones, l'enrichissement des produits d'altération en terres rares légères est particulièrement net. Les terres rares lourdes sont évacuées. Ceci aboutit à un enrichissement en terres lourdes par rapport à la syénite des eaux des rrigots drainant les collines syénitiques. Le bilan de distribution des terres rares dans les minéraux de la syénite montre que l'allanite, l'épidote, le sphène et l'apatite contrôlent au moins 70% du stock de terres rares légères et seulement 10% du stock de terres rares lourdes. Comme ces phases sont détruites dès les premiers stades de l'altération, la majorité des terres rares de la syénite sont libérées dans le sol et auront un comportement directement influencé par les processus pédogénétiques. Les terres rares légères sont immobilisées sous forme de florencite et, plus rarement, de thabdothane. Les fortes accumulations en Ce des veines blanches halloysitiques de la partie médiane du saproliite induisent de remarquables anomalies positives. Elles sont dues à la présence de cérianite (CeO_2). Ces zones représentent d'anciennes diaclases remplies par du matériel argileux, principalement halloysitique, lessivé des horizons sus-jacents ou bien néoformé. Les anomalies positives en Ce sont le résultat (1) de la libération en solution des terres rares trivalentes pendant les périodes d'engorgement, (2) de l'oxydation du Ce(III) en Ce(IV) lorsque les conditions oxydantes reviennent pendant la vidange de la nappe et (3) du dépôt de cérianite en recouvrement des tubes d'halloysite. Les autres terres rares restant en solution peuvent précipiter plus loin sous forme de florencite et de thabdothane présentant des anomalies négatives en Ce.

ABSTRACT

The REE-U-Th geochemistry and mineralogy have been studied in a lateritic profile derived from a syenite (Akongo, SW Cameroon). Changes in elemental abundances in the soil samples relative to those in the parent rock during the weathering process have been documented. The concentration of thorium was considered as invariant relative to the concentrations of the other elements in mass balance calculations. The thorium content of the syenite is controlled essentially by accessory minerals (allanite, epidote, titanite, apatite). Although these minerals are completely weathered within the saprock, thorium is immobilized as thorianite (ThO_2). The uranium content of accessory phases is very low in the syenite sample used as an internal reference in this study. It is proposed that the syenite may have been somewhat altered in a process that mobilized uranium and subsequently concentrated it in egyptine augite. The U mobility is comparable to that of the most mobile alkaline and alkaline earths: Na, Ca and Mg. The REE have a contrasted behavior within the different zones of the profile. The majority of the REE is leached in the iron-rich upper horizons. Where the groundwater table rises (saproliite and mottled clay horizon), the REE are accumulated in the following environments: (1) clayey zones in which the soil solutions have a longer residence time during water table discharge: the white spots of the mottled clay horizon and the white seams of the upper part of the saproliite are enriched in HREE compared to the syenite whereas the white seams of the middle part of the saproliite are enriched in LREE especially in Ce; and (2) white seams located at the bottom of the saproliite and the saprock: the weathered residual products are enriched in LREE and depleted in HREE and sampled waters are enriched in HREE relative to the syenite host-rock. The REE mass balance calculation for host-rock minerals shows that at least 70% of the LREE and 40% of the HREE of the syenite are found in allanite, epidote, titanite and apatite. These accessory phases represent about 2 wt% of the whole rock and are destroyed within the first stages of weathering. Most of the REE are released in the soil and are directly influenced by pedogenetic processes. LREE are found in florencite and, more rarely, thabdothane. Strong positive Ce-anomalies of the middle seams of the saproliite are due to the presence of cerianite (CeO_2) where up to 3000 ppm Ce may be present. The seams are old joints where clayey materials have been both deposited and precipitated *in situ*. Cerianite is present as very fine coatings on halloysite tubes in iron-free domains. Positive Ce anomalies are interpreted as the result of the following process: (1) REE leaching in a reducing environment, (2) oxidation of Ce(III) to Ce(IV) in an oxidizing environment and (3) deposition of cerium as cerianite. The precipitation of florencite or thabdothane, which show negative Ce-anomalies, accounts for some of the remaining REE found in solution.