C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences 332 (2001) 91–98 © 2001 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS. Tous droits réservés S1251-8050(00)01504-4/FLA

Géomatériaux / Geomaterials (Minéralogie / Mineralogy) BAPBA6/1 155N 1251-8050

DON FRAB

Évolution géochimique du pyrochlore au cours de l'altération météorique du gisement de Catalão II (Goiás, Brésil)

Erenaldo Rocha^a, Mohamed Nasraoui^b, François/Soubiès^c, Essaid Bilal^{b,*}, Pierre de Parseval^d

^a IAG-USP, rua do Matão 1226, Cidade Universitária, CEP 05508-900 São Paulo (SP), Brazil

b Département « Géochimie », École des mines de Saint-Étienne, CNRS-UMR 6524, 158, cours Fauriel, 42023 Saint-Étienne cedex 2, France

^c Représentation IRD (ex-Orstom), caixa postal 7091, Lago Sul, CEP 71619-970 Brasilia (DF), Brazil

^d Laboratoire de minéralogie, université Paul-Sabatier, 39, allées Jules-Guesde, 31000 Toulouse, France

Reçu le 27 septembre 1999 ; accepté le 18 décembre 2000

Présenté par Georges Pédro

Abstract – Geochemical evolution of pyrochlore during supergene alteration of Catalão II ore deposit. The crystallochemical evolution of pyrochlores in the course of the meteoric alteration has been followed, with classical techniques of mineralogical investigation (optical microscopy, SEM, electron microprobe SX50 CAMECA), on drilling and trenches tallying the thick ferrallitic alteration cover in the Catalão II ore deposit (the Goiás state, Brazil). An abrupt transformation of the primary pyrochlores (pyrochlore s.s.) into secondary species of the type bario or cerio-pyrochlore has thus been observable to the pedogenetic silcrete level of depth (30–40 m). This transformation shows the characteristics of a pseudomorphose and results from the preferential washing of some cations (Na, Ca) and anions (F), partially replaced by Ba or REE and (OH). © 2001 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

pyrochlore / niobium / carbonatite / weathering / laterite / Brazil

Résumé – L'évolution cristallochimique de pyrochlores au cours de l'altération météorique a été suivie, au moyen de techniques classiques d'investigation minéralogique (microscopie optique, MEB, microsonde électronique), sur des sondages et tranchées recoupant l'épaisse couverture d'altération ferrallitique du complexe alcalino-carbonatitique de Catalão II (Sud-Est du Goiás, Brésil). Une brusque transformation des pyrochlores primaires (pyrochlore s.s.) en des espèces secondaires du type bario- ou cériopyrochlore a ainsi pu être observée au niveau d'encroûtements siliceux de profondeur (30–40 m), d'origine pédologique. Le passage d'une espèce à l'autre revêt les caractères d'une pseudomorphose et résulte du lessivage préférentiel de certains cations (Na, Ca) et anions (F), partiellement remplacés par Ba ou TR et (OH). © 2001 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

pyrochlore / niobium / carbonatite / altération / latérites / Brésil

Abridged version

1. Introduction

The geochemical transformation of pyrochlore in the supergene environment is of interest in order to better un-

010024723

derstand the processes controlling the concentration of Nb in the Catalao II ore deposit. However the available information in the literature on pyrochlore from Catalao II carbonatitic intrusion (*figure 1*) and their overlying laterites is extremely rare. This is partially due to the wide vari-

IRD

Ex:1

* Correspondence et tinfe à nort		
Adresse e-mail : ebilal@admunix.emse.fr (E. Rocha).	Fonds C	ocumentaire
Fonds Documentaire IRD	Cote:B*	24723

91



ety of host rocks encountered as well as the complicated pipe-structure of Catalao II compared to the simple domestructure of its neighbouring more studied Catalao I carbonatitic complex [1, 3, 4, 6, 21, 22]. The scope of this study is to establish the geochemical transformation of the pyrochlore during weathering processes. Furthermore, the results of this investigation provide additional information on the depth distribution of weathered pyrochlore along the lateritic profile.

2. Results

Unweathered pyrochlores have structural formula close to the ideal formula (Ca,Na)₂Nb₂O₆(OH,F). Compared to unaltered pyrochlore, structural formulas of weathered pyrochlores indicate major loss of Na, Ca, F, and major increase in Ba or Ce. These changes are correlated to an increase in the A-site vacancies and hydration as it is suggested by low analytical totals. Altered pyrochlore compositions plot mainly near the A-site vacancy corner in *figure 4*. Weathering involves considerable cation ex-

1. Introduction

Malgré sa richesse en pyrochlore (2,8 à 12,3 % de Nb₂O₅ dans les carbonatites non altérées), le complexe alcalino-carbonatitique de Catalão II (18°02'S. $47^{\circ}52'W$; 5 × 2,7 km) n'a fait l'objet que de peu d'études pétrographiques et/ou minéralogiques [16] comparativement à Catalão I (18°08'S, 47°50'W; 5 × 5,5 km), son proche voisin en cours d'exploitation [1-6, 21, 22]. Cette lacune tient sans doute à l'organisation structurale complexe des pipes de Catalão II (enchevêtrement de dykes) en regard de la structure plus simple, en dôme, de Catalão I, ainsi qu'à l'absence, jusqu'à une date récente, de travaux d'exploitation de cette intrusion. La présence en surface de grands amas métriques de magnétite résiduelle, renfermant en abondance de grands cristaux (millimétriques à centimétriques) blanchâtres de pyrochlore altéré, faisait cependant de ce complexe une cible de choix pour une étude de l'évolution cristallochimique du pyrochlore au cours de l'altération météorique. L'ouverture très récente de tranchées et la mise à disposition de sondages par la compagnie minière Mineração Catalão de Goiás nous ont fourni l'échantillonnage permettant d'entreprendre cette étude.

2. Contexte géologique

Le complexe carbonatitique de Catalão II est situé dans la province alcalino-carbonatitique du « Alto Paranaíba », au sud-est de l'État de Goiás et à l'ouest de l'État de Minas Gerais. Il affleure à 20 km enchange for Ba and Ce generating hydrated and deficient pyrochlores of *bario* and *cerio-pyrochlore* compositions. The transition from unweathered to weathered composition is brutal, and occurs between 30–40 m in depth, which corresponds exactly to a pedogenetic silcrete level.

3. Discussion and conclusions

Most of the results described above are related to an intense laterisation process. The exchange reactions between pyrochlore and ground water are generally consistent with relatively low pH, low a_{Na^+} , low $a_{Ca^{2+}}$, low a_{F^-} and elevated $a_{Ba^{2+}}$ and/or $a_{Ce^{3+}}$. Significant amounts of Ba derived from baryte dissolution with some silicate contribution, whereas the Ce might come, either from dissolved REE-carbonate minerals or from the pyrochlores themselves through selective immobilisation of Ce as Ce⁴⁺.

The emplacement of the silcrete, which is close to the transition unweathered/weathered pyrochlore, could correspond to a palaeo-water-table level reflecting drainage conditions radically different from the present day.

viron au nord-est de la ville de Catalão, en bordure de la route reliant São Paulo à Brasilia et à 10 km au nord-ouest du complexe plus connu de Catalão I. Il se trouve à l'extrémité nord du linéament tectonomagmatique qui contrôle la mise en place de la plupart des complexes carbonatitiques de la région : Tapira, Araxá, Salitre, Serra Negra et Catalão I [7, 22]. Le complexe carbonatitique de Catalão II a été daté de 83 Ma (Rb/Sr) par [16]. Il est intrusif (*figure 1*) dans des métasédiments du groupe Araxá, d'âge Mésoprotérozoïque. Ces métasédiments (quartzites, micaschistes) sont fénitisés au niveau du contact avec les corps intrusifs (fénites sodiques au sud et potassiques au nord).

L'organisation structurale de Catalão II (*figure 2*), où un enchevêtrement de veines et de dykes se répartit en deux *pipes* distants de quelques kilomètres [16], diffère de celle, en dôme, de Catalão I. Son expression géomorphologique est aussi beaucoup plus discrète que celle de Catalão I : il apparaît à peine, à 900– 1 000 m d'altitude, dans un paysage aplani, recouvert par une savane arbustive (*cerrado*).

Comme à Catalão I, l'altération météorique sous des conditions climatiques tropicales humides y a profondément transformé les roches saines, qui n'apparaissent guère qu'en sondage, au-delà de 50 m de profondeur, sous une épaisse couche de matériaux meubles ferrallitisés. De gros blocs métriques de magnétite résiduelle parsèment la surface et sont surtout abondants au niveau du *pipe* sud, où on les trouve associés aux restes (amoncellement de blocs) d'une carapace siliceuse, cataloguée «silexite» par les mi-





Figure 1. Schematic map of the Catalão II complex [16]. AB is the section of *figure 2*.

neurs, mais qui est en fait une silcrète. Ces matériaux représentent sans doute les restes d'une très vieille couverture latéritique, plus ou moins remaniée et éluviée. Le sondage le plus complet que nous ayons pu étudier (sondage C3B1 de 175 m sur le pipe nord), a d'abord recoupé, sur plusieurs dizaines de mètres, un sol argileux, jaune rougeâtre, présentant de fréquents passages riches en magnétite (amas de magnétite). Entre 30 et 40 m apparaissent ensuite trois niveaux décimétriques d'encroûtement siliceux, caverneux, rougeâtres (silcrète), avec parfois des filonnets de baryte. Au-delà, le profil s'enrichit progressivement en apatite, dispersée dans une matrice argileuse brun jaunâtre. Les premiers débris de carbonatite saine n'apparaissent qu'à 52 m et la roche totalement saine à 60 m seulement.

Les six sondages de 150 à 450 m (quatre dans le conduit nord et deux au sud), réalisés par la compagnie minière Mineração Catalão de Goiás et étudiés de façon très détaillée par [16], ont montré la présence de cinq faciès magmatiques successifs : pyroxénites, syénites, phoscorites, carbonatites et lamprophyres.

2.1. Pyroxénites

Ces roches ont été rencontrées principalement dans la partie nord du complexe et à diverses profondeurs.

Elles sont massives ou bréchiques et elles ont une texture moyenne à grossière. On peut distinguer deux types : pyroxénites à biotite, de couleur vert sombre et pyroxénites à magnétite et apatite, de couleur vert clair. Le premier type est constitué principalement d'augite sodique, associée aux minéraux suivants : biotite, amphibole sodique, apatite et feldspath potassique. La calcite primaire, le sphène et la magnétite sont les minéraux accessoires de ce premier type. Le deuxième type est constitué d'augite, d'apatite, de magnétite, de sphène et de zircon; l'amphibole sodique y est rare. Dans certains cas, la magnétite y est accompagnée d'ilménite et de sulfures (pyrrhotite, pyrite, chalcopyrite et bornite). Ce deuxième type peut avoir une texture grossière ou pegmatitique. Ces pyroxénites sont fréquemment fracturées et métasomatisées en glimmerites au contact des veines de carbonatites.

2.2. Syénites

Elles se rencontrent uniquement dans le *pipe* nord du complexe, dont elles constituent une partie importante, comme l'ont montré les sondages. Ces syénites sont formées par du feldspath potassique, du pyroxène sodique, de l'amphibole sodique, de la biotite et de l'apatite. La calcite, l'ilménite et le sphène représentent les minéraux accessoires. Localement, au NNW du complexe, les syénites renferment des enclaves de quartzite.

2.3. Phoscorites

Localisées sur le *pipe* nord seulement, où elles constituent 10 % des roches rencontrées dans les sondages, elles sont grenues à grain moyen à grossier et sont très riches en apatite, qui peut représenter 50 % de l'assemblage minéralogique. L'apatite est accompagnée des minéraux suivants : calcite, olivine, phlogopite, pyrochlore, zircon et magnétite. Une grande partie des phlogopites provient de la transformation de l'olivine. Chronologiquement, ces phoscorites représentent la première manifestation du magmatisme carbonatitique, qui s'est poursuivi ensuite par différentes injections carbonatitiques.

2.4. Carbonatites

Elles sont en majeure partie situées dans le *pipe* sud et représentent plus de 50 % du volume général du complexe de Catalão II. Cinq venues successives ont été reconnues.

2.4.1. Carbonatite 1

Elle constitue la première venue carbonatitique et présente une composition minéralogique intermédiaire entre les phoscorites et les sövites; les





dykes sont centimétriques à métriques et sont reconnaissables jusqu'en surface. Cette carbonatite 1 est considérée par les mineurs comme la plus riche en pyrochlore; il s'y présente en grands cristaux automorphes, octaédriques, millimétriques à centimétriques et peut constituer jusqu'à 20 % du volume total de la roche. C'est une roche à grain grossier, très riche en magnétite, qu'accompagnent l'apatite, la phlogopite, le pyrochlore, la calcite et l'ilménite. Les sulfures y sont fréquents. Localement, l'apatite peut représenter près de 50 % de cette roche. La magnétite et l'ilménite peuvent aussi y former des amas importants.

2.4.2. Carbonatite 2

C'est une silico-sövite à 50 % de calcite et 5 % de dolomite. Elle renferme de l'apatite, de l'augite aegirinique, de la magnétite, de la phlogopite et, rarement, du pyrochlore. Les pyroxénites sont fréquemment transformées en glimmerite au contact de ces veines.

2.4.3. Carbonatite 3

Il s'agit d'une sövite isogranulaire à grains fins, essentiellement formée de calcite blanche (95% du

Figure 2. Coupe schématique du gisement de Catalão II. Coupe réalisée d'après les données de sondages et montrant les relations entre les différents faciès dans les *pipes* sud et nord. 1 : blocs résiduels de magnétite; 2 : filon de lamprophyre; 3 : carbonatite 5 (alvikite et béforsite); 4 : carbonatite 4 (sövite ankéritique); 5 : carbonatite 3 (sövite); 6 : carbonatite 2 (silico-sövite); 7 : carbonatite 1, riche en pyrochlore; 8 : phoscorite; 9 : syénite; 10 : pyroxénite altérée en glimmerite; 11 : pyroxénite non altérée; 12 : encaissant (quartzite et micaschistes) d'âge Mésoprotérozoïque.

Figure 2. Schematic section of the Catalão II Nb deposit. Section designed after drilling datas and showing relationships between the different lithologic facies.

volume de la roche) et renfermant sulfures, dolomite, baryte et phlogopite comme minéraux accessoires.

2.4.4. Carbonatite 4

C'est une sovite ankéritique, de couleur brunâtre, qui se présente en dykes n'excédant pas quelques dizaines de centimètres de puissance. La calcite représente 50 à 65 % de la roche et elle est accompagnée d'ankérite, de dolomite, de baryte, de quartz, et de carbonates de terres rares.

2.4.5. Carbonatite 5

Elle correspond à des veinules centimétriques d'alvikite (sövite à grain fin) et de béforsite (dolomite).

2.4.6. Lamprophyres

Ce sont des dykes de puissance métrique, recoupant tous les lithotypes précédents. Ces lamprophyres ont une texture porphyrique. Les phénocristaux d'olivine y sont généralement transformés en serpentine et/ou en chlorite et plus rarement en phlogopite. La matrice est constituée de phlogopite, d'olivine, de carbonates, d'apatite, de magnétite et de rares cristaux de baryte. Dans certains dykes, on peut rencontrer de la perovskite, de l'andradite et du sphène.

3. Matériel et méthodes

Les pyrochlores analysés ont été collectés dans les éluvions, dans les parois des tranchées, de quelques mètres de profondeur, ouvertes dans la couverture ferrallitique meuble, ainsi que dans deux sondages représentatifs de l'ensemble de la séquence sol latéritique– carbonatites non altérées. Après consolidation à la résine, nous avons ainsi pu réaliser 35 lames minces polies, représentatives de l'ensemble de la séquence évolutive.

Une première sélection des pyrochlores les plus représentatifs a d'abord été faite au microscope polarisant. Ceux-ci ont alors été examinés en microscopie électronique à balayage (Jeol JSM80), ce qui a permis de visualiser la répartition de leurs principaux éléments constitutifs (imagerie X), d'analyser leurs relations avec certains autres oxydes (Ti, Nb, Zr) étroitement associés avec eux et de sélectionner ainsi les secteurs les plus significatifs pour analyse ultérieure à la microsonde électronique (Cameca SX50, université Paul-Sabatier, Toulouse). Les témoins utilisés ont été : l'orthophosphate synthétique [12] pour les terres rares, le scandium et l'yttrium, la topaze (F), l'albite (Na), Al₂O₃ (Al), la wollastonite (Si, Ca), la graftonite (P), la sanidine (K), BaTiO₃ (Ba, Ti), MnTiO₃ (Mn), Fe₂O₃ (Fe), le zircon (Zr), LiNbO₃ (Nb), LiTaO₃ (Ta), PbS (Pb), ThO₂ (Th) et UO_2 (U).

4. Pyrochlores

4.1. Groupe du pyrochlore

Les minéraux du groupe du pyrochlore présentent une large gamme de variation de composition chimique. La formule structurale idéale de l'espèce « pyrochlore » peut s'écrire (Ca,Na)₂Nb₂O₆(OH,F) et celle, plus générale, de l'ensemble des minéraux du groupe : $A_{2-m}B_2X_{6-w}Y_{1-n} \cdot p$ H₂O [9–11, 14, 15, 19]. Le site **A**, octacoordonné, peut être occupé par : Na, Ca, Mn, Fe²⁺, Sr, Sb, Cs, Ba, K, REE, Y, Pb, Bi, Th et U; le site **B**, hexacoordonné, peut être occupé par : Nb, Ta, Ti, Al, Fe³⁺, Zr, Sn et W [11] et le site Y par : F, OH ou O. La structure des pyrochlores tolère des lacunes dans les sites A, X et Y (*m* peut varier de 0 à 1,7, *w* de 0 à 0,7 et *n* de 0 à 1), ce qui permet aux éléments occupant ces sites de migrer facilement, selon les contraintes physico-chimiques du milieu.

Les formules structurales des pyrochlores de Catalão II ont été calculées sur la base de deux cations pour le site **B**, en attribuant, comme il est de coutume, la totalité de Fe (calculé comme Fe^{3+}) à ce site [3, 14, 23, 24].

4.2. Occurrence

4.2.1. Pyrochlore non altéré

À Catalão II, le pyrochlore est présent dans tous les faciès magmatiques, mais ses proportions varient d'un faciès à l'autre et même à l'intérieur d'un même faciès. Le pyrochlore automorphe (octaèdres, millimétriques à centimétriques) est associé à de la magnétite dans les carbonatites et à de la phlogopite, magnétite et apatite dans les pyroxénites. Dans certaines carbonatites, les pyrochlores sont frangés par de la zirconolite et parfois aussi par de la baddeleyite ou de la columbo-tantalite. Dans certaines pyroxénites ou carbonatites à phlogopite, de la perovskite et de l'ilménite niobifère (0,5 à 1,65 % de Nb₂O₅) peuvent aussi border les pyrochlores ou y être englobés.

4.2.2. Pyrochlore altéré

La couverture latéritique est riche en pyrochlore, qui se localise préférentiellement dans des lentilles ou amas irréguliers de magnétite, essentiellement issus de l'altération (décarbonatation) des dykes de « carbonatite-1 ». Les blocs de magnétite éluviaux du *pipe* sud renfermeraient ainsi, à eux seuls, une réserve de près de 1,5 Mt de minerai à 2,2 % de Nb₂O₅ [16]. Jusqu'à 30 m de profondeur, le pyrochlore de ces amas est peu consistant et présente à l'œil nu un aspect jaune vitreux ou saccharoïde blanchâtre. Certains des grains renferment des inclusions d'anatase niobifère (jusqu'à 6,87 % de Nb₂O₅), qui semblent être issues de l'altération de perovskites.

Au niveau des silexites, mélanges hétérogènes de quartz, calcédoine, apatite secondaire, oxy-hydroxydes de fer et baryte (entre 30 et 40 m de profondeur dans les sondages et en blocs résiduels en surface), le pyrochlore, gris jaunâtre en plaque mince, est souvent bordé par des phosphates secondaires alumineux, du type goyazite-gorceixite, plus ou moins riches en terres rares. Les fractures des pyrochlores peuvent y être colmatées par du quartz et de la magnétite.

À la base de ce niveau et au-delà, le pyrochlore, de couleur grisâtre en plaque mince, semble peu affecté par l'altération supergène.

4.3. Composition chimique

Les comparaisons que l'on peut effectuer entre les résultats analytiques obtenus sur les pyrochlores frais et ceux altérés montrent que les pyrochlores altérés sont probablement hydratés ; leurs teneurs en Ba, Ce, et Fe sont aussi nettement plus fortes et leurs teneurs en Na, Ca et F sont beaucoup plus faibles.

Cristallochimie

Nb et Ti sont dans tous les cas les occupants majeurs du site B, les autres cations attribuables à



م بالم الم الم الم

E. Rocha et al. / C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des planètes / Earth and Planetary Sciences 332 (2001) 91-98

Carbonatite 1 Carbonatite 2 Carbonatite 3-4 Silexite Latérite

Figure 3. Variation de la composition des pyrochlores magmatiques et altérés dans le diagramme triangulaire Na–VA–Ca (en atomes par formule unitaire); VA indique la vacation du site A.

Figure 3. Na, VA and Ca distribution in pyrochlore, in cations per unit formula. VA refers to A site vacancy.

ce site n'ayant qu'une expression secondaire. Les quantités de Nb (en nombre d'atomes par formule unitaire) peuvent varier de 1,03 à 1,9 et celles en Ti de 0,1 à 0,61.

Les ions majeurs du site A sont, pour les pyrochlores frais, surtout représentés par Ca et Na, qui varient respectivement de 0,69 à 1,13 et 0,27 à 0,86 par formule unitaire. Le taux d'occupation du site A pour les pyrochlores frais est de 91 %, en moyenne, alors que ce taux n'est que de 28 % pour les pyrochlores altérés. L'accroissement des lacunes dans le site A est lié au lessivage de Ca et Na, ainsi que le montre le diagramme triangulaire Na-VA-Ca (*figure 3*). On peut remarquer l'absence de compositions intermédiaires entre les pyrochlores frais et les pyrochlores altérés.

Selon les critères de [10], les espèces minérales du sous-groupe du pyrochlore identifiables dans le manteau d'altération de Catalão II sont le *bariopyrochlore* et le *cériopyrochlore*. Ces espèces apparaissent brusquement dans les sondages au niveau d'encroûtements siliceux, puis persistent jusqu'en surface, sans grande évolution. L'analyse structurale ou microstructurale des matériaux qui les contiennent, ainsi que celle des cristaux, montrent bien que ceux-ci dérivent de la transformation pseudomorphique des pyrochlores des roches saines.

Le bariopyrochlore, où le site A est majoritairement occupé par Ba (0,15 à 0,44 atomes par formule unitaire) est, de loin, la variété dominante. L'absence de Ba dans les pyrochlores frais (*figure 4*) semble bien montrer que l'évolution de ceux-ci vers un pôle baryfère a nécessité un apport externe de Ba.

Certains des pyrochlores altérés ont des compositions de cériopyrochlore, avec Ce variant de 0,14 à 0,36 atomes par formule unitaire au lieu de 0,01 à 0,16 at/fu dans le pyrochlore frais. Un fraction-



Carbonatite I Carbonatite 2 Carbonatite 3-4 Silexite Latérite

Figure 4. Distribution des pyrochlores magmatiques et altérés dans le diagramme VA vs Ba.

Figure 4. VA vs Ba distribution in magmatic and altered pyrochlore, in cations per unit formula.

nement des terres rares semble avoir accompagné la concentration du cérium dans cette espèce ; les rapports Ce/La (20), Ce/Nd (18) y sont, en effet, généralement beaucoup plus élevés que dans les pyrochlores frais (4 et 5,5, respectivement). L'immobilisation préférentielle du cérium (oxydation de Ce³⁺ en Ce⁴⁺), classiquement observée dans les manteaux d'altération lors de la mise en solution des terres rares, en est probablement la cause.

Les pyrochlores des carbonatites 3–4 (sövites et sövites ankéritiques en dykes) les plus tardives ont une composition de bariopyrochlore et de cériopyrochlore. L'enrichissement en Ba et REE des carbonatites tardives est probablement lié à l'histoire magmatique de ce complexe. En effet, ces carbonatites renferment de la baryte et des carbonates de terres rares. L'altération de ces minéraux est probablement à l'origine de l'enrichissement en Ce et Ba des pyrochlores altérés. Ba et REE ont été remobilisés au cours de l'altération météorique.

4.4. Évolution globale au cours de l'altération

L'ensemble des analyses réalisées permet finalement d'affirmer, qu'à Catalão II :

(1) les pyrochlores magmatiques frais sont des minéraux peu hydratés, dont la composition chimique reste fondamentalement proche de la formule théorique (Ca,Na)₂(Nb,Ti)₂O₆(OH,F), sauf pour les pyrochlores des carbonatites 3-4;

(2) que les transformations supergènes qu'ils subissent ultérieurement consistent essentiellement en un lessivage sélectif des ions appartenant aux sites A et Y, qui aboutit à un départ de Na, de Ca et de F et s'accompagne d'hydratation, ainsi qu'en une compensa-

tion partielle des déficits cationiques des sites A par un apport de Ba et/ou de Ce.

On constate en outre que, dans les sondages étudiés, la transition entre pyrochlores frais et pyrochlores altérés baryfères ou cérifères se fait de façon brutale, dans des niveaux siliceux secondaires rencontrés entre 30 et 40 m de profondeur. De tels niveaux sont également présents sous forme relictuelle en surface.

5. Discussion et conclusions

5.1. Néoformation de bario- et/ou cériopyrochlore

L'évolution chimique observée pour les pyrochlores de Catalão II nous semble s'accorder avec, d'une part, la ferrallitisation intense subie par leurs matrices silico-carbonatées et, d'autre part, par l'abondance du baryum et des terres rares dans celles-ci.

Sur près de 50 m d'épaisseur dans les sondages étudiés, les feldspaths et les micas sont totalement gibbsitisés ou kaolinisés, les pyroxènes ou les amphiboles ferruginisés et la plupart des carbonates totalement dissous ; ceci témoigne d'une altération hydrolytique forte et prolongée des matériaux [20], à laquelle les pyrochlores n'ont pu échapper. Par ailleurs, les teneurs en Ba ou Σ T.R. se situent, dans la plupart des roches analysées, aux alentours de 0, x % et dépassent même parfois 1 à 2 % [16]. Ba se trouve en substitution de K dans les feldspaths et phlogopites, mais s'exprime aussi sous forme de baryte, que l'on trouve en abondance, en grains dispersés, dans les veines de carbonatite les plus tardives. Des carbonates de terres rares encore mal identifiés l'accompagnent [16]. La baryte, dont la solubilité dans les conditions d'hydrolyse de surface n'est pas négligeable [2], a vraisemblablement reprécipité dans les encroûtements siliceux, dont elle remplit, avec des phosphates secondaires de terres rares, certaines cavités. Des filonnets (centimétriques) de baryte, dont l'origine primaire ou secondaire n'a pu être précisée, ont également été observés sur les coupes des tranchées d'exploitation.

On comprend ainsi que des solutions acides, à faible activité en Na, Ca et F, mais pouvant cependant présenter des activités en Ba et/ou TR relativement élevées, aient pu percoler les profils et conduire au fil du temps à l'hydrolyse partielle des pyrochlores et à des échanges cationiques.

À Catalão II, la genèse de bario- et/ou cériopyrochlore est donc, sans aucun doute, une des conséquences de l'altération ferrallitique intense et prolongée à laquelle ont été soumises les roches mères et, probablement, les veines de carbonatite 3–4 les plus tardives. Une évolution assez comparable des pyrochlores a déjà été signalée dans la couverture latéritique de la carbonatite de mont Weld, dans l'Ouest de



×Carbonatite 1 Carbonatite 2 Carbonatite 3-4 Silexite Latérite

Figure 5. Variation des teneurs en Ba des pyrochlores le long du profil latéritique.

Figure 5. Ba variation in pyrochlore along the lateritic profile.

l'Australie [13]; dans ce cas, cependant, c'est Sr (et non Ba) qui vient remplir les sites vacants des pyrochlores en voie d'altération; aucune relation avec des silifications secondaires ne semble avoir été observée.

5.2. Front d'altération des pyrochlores et silcrète

La transition brutale (figure 5) pyrochlore fraispyrochlore altéré sur des silcrêtes à 30-40 m de profondeur, 20 m environ au-dessus du front actuel d'altération des roches mères, apparaît sans rapport avec l'état actuel de drainage de la couverture ferrallitique ou de quelconques particularités texturales ou structurales de celle-ci. La dissection par l'érosion de la vieille surface à 900-1 000 m (surface sul americana d'âge Crétacé-Tertiaire) qui englobe les complexes de Catalão II et I [16] a, en effet, abaissé le niveau de base général du paysage d'une centaine de mètres. Le plateau de Catalão II est donc actuellement parfaitement drainé; aucune trace d'hydromorphie n'a été rencontrée dans les sondages examinés et rien dans la structure ou dans la texture des matériaux ne permet d'expliquer la précipitation de silice là où elle se manifeste. La relation observée ne semble donc pouvoir être comprise qu'en faisant appel à un fonctionnement différencié, non uniforme, des mécanismes de l'altération au cours du temps.

On sait qu'au cours de l'altération de roches ultramafiques ou mafiques, l'hydrolyse des silicates libère dans le milieu extérieur des quantités considérables de silice, dont une grande partie, du fait de la pauvreté en alumine de ces roches, ne peut participer à la néoformation de kaolinite ou d'autres argiles et se trouve ainsi exportée par les eaux de drainage ou piégée en profondeur dans des niveaux à drainage ralenti

(toit de nappe phréatique par exemple). Tout assèchement climatique est également favorable à un tel piégeage [8]. Ainsi s'explique la fréquence des encroûtements siliceux dans les manteaux d'altération des massifs basiques-ultrabasiques en zone tropicale, en particulier au Brésil [17]. Les silcrêtes rencontrés à Catalão II, comme d'ailleurs à Catalão I [18], procèdent vraisemblablement d'une telle évolution.

À titre d'hypothèse, on peut donc penser à un premier stade d'évolution morpho-climatique ayant favorisé une altération poussée des pyrochlores selon le schéma suggéré et qui se serait terminé (assèchement du climat) par un encroûtement siliceux généralisé au front d'altération. Une autre alternance « climat humide-climat sec », beaucoup plus ancienne, devrait également être envisagée pour expliquer la genèse de la dalle siliceuse supérieure, dont les reliques parsèment la surface actuelle du complexe. Des conditions hydrolysantes se sont donc manifestées à plusieurs reprises.

Remerciements. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention franco-brésilienne Capes-Cofecub ; il a aussi bénéficié de l'appui de l'Institut de recherche pour le développement (IRD, ex-Orstom) ainsi que du Département de géochimie de l'École des mines de Saint-Étienne (EMSE). Nous remercions vivement la Cie Mineração Catalão de Goiás et plus particulièrement ses géologues Manfred et Assis pour les autorisations de recherche concédées, ainsi que pour toute l'aide efficace et chaleureuse qu'ils nous ont apportée durant nos travaux de terrain. Nous exprimons notre gratitude à M. Trescases pour sa précieuse lecture critique du manuscrit.

Références

ų,

[1] Baecker M.L., A mineralização de Nióbio no solo residual laterítico e a petrografía das rochas ultramáficas-alcalinas do domo de Catalão I, Goiás, thèse, Universidade de Brasilia (DF), Brésil, 1983, 114 p.

[2] Blount C.W., Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bar, Am. Mineral. 62 (1977) 942–957.

[3] Borodin L.S., Nazarenko I.I., Chemical composition of pyrochlore and diadochic substitution in the $A_2B_2X_7$ molecule, Geochemistry 4 (1957) 330–349.

[4] Danni J.C.M., Baecker M.L., Ribeiro C.C., The geology of the Catalão I carbonatite complex, in: Field Guide Book, 5th Int. Kimberlite Conf., Araxá. Brazil, CPRM Sp. Publ., Brasilia, 1991, pp. 25–30.

[5] Gaspar J.C., Conceição J.G., Araújo D.P., Composition of priderite in phlogopitites from the Catalão I carbonatite complex, Brazil. Mineral. Mag. 58 (1994) 409–415.

[6] Gierth E., Leonardos O.H., Baecker M.L., Some mineralogical characteristics of the main constituents of the unweathered section of the carbonatite complex Catalão I, Goiás, Brazil, in : Contribuições a Geología e Petrología, SBG/MG-CBMM, Sp. Bull., Belo Horizonte, Brazil, 1985, pp. 45–48.

[7] Gomes C.B., Ruberti E., Morbidelli L., Carbonatite complexes from Brazil: a review, J. South Amer. Earth Sci. 3 (1) (1990) 51-63.

[8] Grandin G., Thiry M., Les grandes surfaces continentales tertiaires des régions chaudes. Succession des types d'altération, Cahiers Orstom, sér. Géol. 11 (1983) 3–18.

[9] Hodgson N.A., Le Bas M.J., The geochemistry and cryptic zonation of pyrochlore from San Vicente, Cape Verde Islands, Miner. Mag. 56 (1992) 201–214.

[10] Hogarth D.D., Classification and nomenclature of the pyrochlore group, Am. Mineral. 62 (1977) 403-410.

[11] Hogarth D.D., Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite, in: Bell K. (Ed.), Carbonatites Genesis and Evolution, Unwin Hyman, London, 1989, pp. 105–148.

[12] Jarosewich E., Boatner L.A., REE reference samples for electron microprobe analysis, Geostandards Newslett. 15 (1991) 397–399.

[13] Lottermoser B.G., England B.M., Compositional variation in Pyrochlores from the Mt Weld Carbonatite Laterite, Western Australia, Mineral. Petrol. 38 (1988) 37–51.

[14] Lumpkin G.R., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos Country, New Mexico, Am. Mineral. 71 (1986) 569–588.

[15] Lumpkin G.R., Ewing R.C., Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: pyrochlore subgroup, Am. Mineral. 80 (1995) 732–743.

[16] Machado D.L., Geologia e aspectos metalogenéticos do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão II (GO), thèse, Universidade Estadual de Campinas (SP), Brésil, 1991, 102 p.

[17] Melfi A., Trescases J.J., Barros de Oliveira S.M., Les latérites nickélifères du Brésil, Cah. Orstom, sér. Géol. 11 (1980) 15–42.

[18] Morteani G., Preinfalk C., REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil), in : Jones P.A. et al. (Eds.), Rare Earths minerals. Chemistry, origin and ore deposits, Mineralogical Society Series, Vol. 7, Chapman, London, 1996, pp. 227–255.

[19] Ohnenstetter D., Piantone P., Géochimie et évolutions des minéraux du groupe des columbo-tantalites et des minéraux du groupe du pyrochlore du sondage GPF1 Échassières (Allier), Doc. BRGM 124 (1988) 113–250.

[20] Pédro G., La genèse des argiles pédologiques. Ses implications minéralogiques, physicochimiques et hydriques, Sci. Géol. Bull. 37 (1984) 333–347.

[21] Pereira V.P., A alteração no alcalino-carbonatitico de Catalão I (GO). Evolução mineralogica, thèse, Universidade Fédérale de Rio Grande Sul, Brésil, 1995, 286 p.

[22] Ulbrich H.H.G., Gomes C.B., Alkaline rocks from continental Brazil, Earth Sci. Rev. 17 (1981) 135–154.

[23] Wall F., Williams C.T., Woolley A.R., Nasraoui M., Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaire, Miner. Mag. 60 (1996) 731–750.

[24] Wambeke van L., The alteration processes of the complex titano-niobo-tantalates and their consequences, Neues Jahrb. Miner. Abh. 112 (1970) 117–149.

.

· ·