

Mécanismes de fractionnement géochimique des Terres Rares, de l'uranium et du thorium lors des altérations supergènes

Maurice Pagel (1), Jean-Jacques Braun (2),
Jean-Pierre Muller (3)

Les propriétés géochimiques de l'uranium, du thorium et des éléments des terres rares (ETR) sont très différentes dans les milieux supergènes toutefois ces éléments sont localisés, souvent en proportion comprises entre 60 et 90 %, au sein des roches-mères dans les mêmes minéraux accessoires, dont la proportion est souvent inférieure au pourcent. De ce fait, il est judicieux de les étudier ensemble. Les études géochimiques et minéralogiques sont, en général, réalisées sur des concentrations anormales en U, Th et Terres Rares. L'objectif de cette synthèse est d'analyser la démarche qui permet d'aborder l'étude du comportement géochimique de l'uranium, du thorium et des terres rares dans un profil d'altération superficielle développé sur une roche banale plutonique, métamorphique ou volcanique.

1 - DISTRIBUTION DE L'URANIUM, DU THORIUM ET DES TERRES RARES DANS LES ROCHES

Des bilans de distribution de l'uranium, du thorium et des terres rares seront présentés, ainsi que les difficultés rencontrées pour établir ceux-ci, en particulier la signification des teneurs en éléments traces obtenues sur les minéraux majeurs séparés. Avec l'utilisation des propriétés radioactives ou de fission de l'uranium, la représentativité des teneurs obtenues sur minéraux séparés peut être comparée avec celle des teneurs obtenues par traces de fission.

(1) CREGU et GS CNRS-CREGU, BP 23, 54501 Vandœuvre-les-Nancy.

(2) Centre de pédologie biologique-CNRS, BP 5, 54501 Vandœuvre-les-Nancy.

(3) ORSTOM, laboratoire de minéralogie-cristallographie, UA CNRS 09, universités Paris VI et VII, 4 place Jussieu, 75252 Paris cédex 05.

Pour les faciès granitiques et métamorphiques, ces bilans montrent que U-Th et ETR sont contenus dans les minéraux accessoires et que, par conséquent, le comportement géochimique de ces éléments dépendra de leur distribution dans ces minéraux accessoires, de leur stabilité et des conditions de lessivage d'un élément dans ces minéraux.

La stabilité et l'abondance des minéraux accessoires à U-Th-ETR lors de la formation des roches granitiques, volcaniques et métamorphiques sont contrôlées par des paramètres chimiques, cristallographiques et physiques : teneurs initiales en éléments traces et en éléments majeurs des magmas (la teneur en CaO est très critique), rapports des teneurs lors de la cristallisation, sursaturation en silice et peralcalinité des magmas, pression, température et fugacité en oxygène. La logique de cristallisation des minéraux accessoires est présentée ainsi que leurs teneurs en U-Th-ETR et leurs spectres de terres rares.

Dans les milieux granitiques, des associations paragénétiques particulières ont été mises en évidence en fonction de la nature du magma à teneurs en U, Th, et ETR comparables :

- Monazite + xénotime + apatite + rutile + uraninite pauvre en Th dans les granites peralumineux pauvres en calcium.

- Uranothorite + sphène + allanite + apatite + uraninite riche en Th dans les granites métaalumineux riches en calcium.

Dans les roches volcaniques, la nature des minéraux accessoires est très comparable à celle de leur équivalent plutonique mais la présence de U-Th-ETR dans le verre introduit des différences notables de comportement.

Pour les faciès métamorphiques, la nature et la teneur en éléments en traces dans les minéraux accessoires dépend du degré de métamorphisme.

2 - ALTÉRATIONS HYDROTHERMALES DES MINÉRAUX ACCESSOIRES ET MÉTAMICTISATION

Lors des événements hydrothermaux postérieurs à la formation de ces faciès plutoniques, volcaniques ou métamorphiques il peut y avoir déstabilisation des minéraux accessoires ou lessivage préférentiel d'un élément. Il faudra donc en tenir compte lors de l'étude de l'altération superficielle des roches. Les minéraux accessoires peuvent se dissoudre complètement ou être remplacés par d'autres minéraux. La monazite peut être remplacée par la parisite, la bastnaesite, la fluocérite ou la florencite, l'apatite par la florencite; le sphène par l'anatase et la calcite etc.

Dans les phénomènes d'altération qui affectent les minéraux accessoires, il est nécessaire de prendre en compte la métamictisation, c'est-à-dire la destruction du réseau cristallin des minéraux sous l'effet de la désintégration radioactive. Pour un minéral donné, l'intensité de la métamictisation dépend

de la quantité d'U et Th dans le minéral et du temps. Mais il faut souligner qu'à teneurs égales en U et Th, les minéraux accessoires ont des comportements métamictites très différents. L'allanite perd progressivement sa structure cristalline, alors que la monazite reste toujours bien cristallisée. Pour cette dernière, les pertes d'ordre sont très localisées et le temps de cicatrisation est estimé à 15 000 ans. Cette cicatrisation des dommages ralentit le lessivage des éléments.

3 - DÉMARCHE ANALYTIQUE PROPOSÉE POUR L'ÉTUDE GÉOCHIMIQUE ET MINÉRALOGIQUE DE U, Th, ET ETR LORS DES ALTÉRATIONS SUPERGÈNES

Parce que les minéraux accessoires sont peu abondants et souvent très petits, il est nécessaire d'adapter une démarche particulière à cette étude. Pour se fixer les idées, l'observation d'une uraninite de 100 μ de côté sur deux lames minces d'une roche permet d'expliquer la présence de 4 ppm d'uranium lors de l'analyse d'une roche totale. Lorsque l'on sait que la teneur d'un granite dépasse rarement 10 ppm, on comprend aisément la difficulté de cette étude. Toutefois, il faut saisir la chance que dans ces minéraux accessoires, les teneurs en uranium sont toujours supérieures à celles des minéraux majeurs.

Les traces de fission induites de ^{235}U permettent une localisation facile des minéraux accessoires dont la nature et les caractéristiques seront déterminées au microscope électronique à balayage équipé d'un système dispersif en énergie et d'un mode électrons rétrodiffusés. S'il s'avère que la taille des minéraux est vraiment en dessous du seuil de détection du MEB, il est recommandé d'utiliser le microscope électronique à transmission également équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie.

Un travail sur minéraux séparés est utile, en particulier pour observer la morphologie des cristaux et les figures d'altération (dissolution, corrosion,...) mais également, pour étudier les profils de distribution et la valence des ions à la surface des minéraux par spectrométrie d'émission des électrons (ESCA et analyse Auger) et par spectroscopie d'absorption des rayons X (EXAFS).

Pour le dosage de U, Th et des ETR en roches totales, dans les fractions séparées et sur les minéraux (lorsque les teneurs sont inférieures au seuil de détection de la microsonde électronique), de nombreuses techniques sont disponibles (activation neutronique, spectrométrie de masse, fluorescence X, etc.) mais la technique la plus rapide et la moins coûteuse est la spectrométrie d'émission plasma (ICP) après fusion perchlorique pour le dosage de U-Th et après fusion nitrique suivie d'une séparation sur résines échangeuses d'ions pour les ETR.

L'étude des déséquilibres radioactifs entre 1^{238}U et ses descendants par spectrométrie permet de quantifier les mouvements relatifs des radio-isotopes et de fixer leurs époques de mobilisation et de dépôt.

4 - GÉNÉRALITÉS SUR LE COMPORTEMENT DE U, TH ET ETR DANS LES ALTÉRATIONS SUPERGÈNES. EXEMPLES DE PROFILS LATÉRIQUES DU CAMEROUN

Le comportement des lanthanides, de l'uranium et du thorium lors de la pédogénèse est fonction des conditions Eh-pH, de la présence, dans les solutions du sol, de ligands organiques et minéraux, des sites d'échange du complexe absorbant, et, surtout, de la nature des minéraux accessoires porteurs de U-Th et ETR des roches-mères.

En milieu supergène, l'uranium est considéré comme très mobile sous forme d'ion uranyle (UO_2^{2+}) tandis que le thorium est reconnu comme étant l'un des cations les plus immobiles lors des processus d'altération météorique. Dans les sols, le thorium est soit immobilisé dans des minéraux très peu altérables (monazite, zircon) soit, lorsqu'il est libéré lors de l'altération des minéraux porteurs, il est soit absorbé *in situ* ou précipité sous forme d'oxyde, de silicate de thorium.... En ce qui concerne les ETR, on considère que celles-ci sont peu mobiles lors de l'altération continentale avec, tout de même, un enrichissement des produits en Terres Rares légères (de La à Eu) par rapport aux Terres Rares lourdes (de Gd à Lu). Ces dernières forment, avec les ligands minéraux et organiques, des complexes solubles d'autant plus stables que croît la masse atomique de l'élément. Parmi les ETR, le cérium peut avoir un comportement différent des autres éléments de la série du fait de l'existence de deux états de valence (III et IV) dans les limites de stabilité de l'eau. Il peut soit avoir le même comportement que les autres ETR et ainsi se retrouver, sous forme trivalente, incorporé dans les mêmes phases porteuses ou bien rester en solution en conditions réductrices, soit précipiter seul sous forme d'oxyde insoluble de Ce (IV), (cérianite, CeO_2) lorsque la fugacité en oxygène du milieu augmente. Ce phénomène induit dans les sols des anomalies positives en cérium.

Etude de l'itinéraire des Terres Rares, de l'uranium, du thorium et de l'anomalie positive cérifère dans le sol ferrallitique développé sur la syénite (Sud-Ouest-Cameroun).

Les teneurs en ETR et Th de la syénite d'Akongo sont respectivement de 300 ppm, 6 ppm et 3 ppm. La teneur en Th est plus faible que celle généralement rencontrée dans les syénites. La syénite présente un fractionnement en ETR avec enrichissement en ETR légères.

Le profil latéritique d'Akongo est profond de cinq mètres et se localise au sommet d'une colline syénitique. De la base vers le sommet, son organisation est la suivante : une altérite traversée par un réseau de veines blanches argileuses (halloysite) anastomosées de quelques centimètres d'épaisseur qui enveloppent des volumes constitués de blocs de syénite altérée et d'arène syénitique, un horizon d'argiles tachetées (plinthite), un horizon ferrugineux induré (pétroplinthite) surmonté par un horizon argileux à nodules ferrugineux et, enfin, par un horizon humifère peu épais.

Les analyses en ICP ont permis d'étudier le fractionnement des ETR dans les différents volumes identifiés de l'altérite (syénite altérée, arène syénitique) et les horizons sus-jacents ne présentant pas d'anomalies en Ce par rapport à la syénite fraîche. Les variations, en pourcentage, des ETR et de U ont été calculées pour chaque horizon par rapport au Th pris comme élément invariant au cours de la pédogénèse. Ces données montrent (1) la grande mobilité de l'uranium en milieu latéritique, (2) l'accumulation des ETR légères dans la syénite altérée et dans quelques domaines argileux blancs de la plinthite et leur perte dans les autres parties du profil, (3) la perte des ETR lourdes dans l'altérite, la pétroplinthite et l'horizon nodulaire meuble et la similitude de leur comportement avec les ETR légères dans la plinthite, c'est-à-dire accumulation dans les zones argileuses blanches et perte dans les zones enrichies en fer.

L'observation au microscope électronique à balayage couplé à un spectromètre dispersif en énergie a permis de suivre l'itinéraire des ETR depuis les phases vectrices primaires jusqu'aux phases secondaires les piégant. Les minéraux accessoires primaires porteurs d'ETR reconnus dans la syénite sont l'allanite, l'apatite, le sphène, la monazite (en très faible quantité) et le zircon. L'allanite est le vecteur d'ETR légères le plus représenté dans la syénite. En lame mince, on la rencontre souvent associée aux cristaux d'apatite et de sphène. Dès les premiers stades d'altération de la syénite, les cristaux d'allanite et d'apatite disparaissent complètement. Les Terres Rares qu'ils contenaient sont piégées dans des phases minérales secondaires principalement phosphatées (florencite, rhabdophane). Les cristaux de florencite précipitent dans les cavités laissées par la dissolution des gros cristaux d'apatite (200 μm). On trouve également des grains isolés ou en chaîne de florencite et de rhabdophane disséminés dans l'arène syénitique. Il est à noter que les mesures effectuées à la microsonde électronique sur les grains de florencite ne révèlent pas d'anomalie cérifère dans les spectres de répartition des ETR.

En outre, le sol ferrallitique d'Akongo présente une importante anomalie positive en Ce. L'anomalie est située en dessous des horizons enrichis en oxyde de fer. Les plus fortes teneurs en cérium, jusqu'à 3 000 ppm (15 fois les teneurs de la syénite), ont été mesurées dans certaines veines blanches de

la partie médiane de l'altérite. Ces veines blanches témoignent d'un réseau de diaclases remplies par de l'halloysite. Les veines, à porosité fissurale importante, enveloppent les blocs de syénite et privilégient l'écoulement latéral de l'eau lors de la vidange de la nappe phréatique engorgeant l'altérite pendant la saison des pluies. Le cérium précipite seul sous forme de cérianite dans la porosité des veines blanches halloysitiques. L'observation en microscopie à transmission a permis de voir les amas de cristaux de cérianite de très petite taille (quelques nanomètres) recouvrant les tubes d'halloysite (1 μm à 10 μm). La précipitation de l'oxyde cérique est attribuée au changement des conditions Eh-pH dans les veines lors de la vidange de la nappe phréatique.

Comportement de U-Th et suivi d'une anomalie positive en cérium le long d'une toposéquence de Goyoum (Centre-Est-Cameroun).

La roche-mère sur laquelle se développe la toposéquence de Goyoum est un gneiss. Les sols sont profonds de 10 à 12 m. De la base vers le sommet, les principaux horizons sont les suivants : une altérite où la structure de la roche-mère est préservée, un horizon nodulaire meuble dont les nodules ferrugineux se trouvent dans une matrice argilo-ferrugineuse et un horizon sommital dans lequel la coloration rouge due aux oxydes et oxyhydroxydes de fer diminue vers le sommet. L'anomalie en Ce se localise, dans les trois profils étudiés, au sommet de l'altérite sous l'horizon d'accumulation de fer. Les teneurs maximales en Ce sont de l'ordre de 150-200 ppm (5 à 7 fois les teneurs du gneiss). La localisation de cette anomalie est comparable à celle du profil d'Akongo. Les concentrations en Ce par rapport à la roche-mère, plus faibles que dans le profil sur syénite, peuvent être expliquées soit par les faibles teneurs initiales de la roche-mère (30 ppm de Ce dans le gneiss contre 150 ppm dans la syénite), soit par le fait qu'il n'existe pas à Goyoum de structures pièges comme les veines blanches d'Akongo, soit, enfin, parce que l'association paragénétique en minéraux accessoires du gneiss est différente de la syénite. En effet, les principaux minéraux accessoires porteurs des ETR du gneiss sont des cristaux de monazite, de xénotime, d'apatite et de zircon. Hormis l'apatite, ces minéraux sont peu altérables en conditions de surface. La mobilisation des ETR serait donc moins importante à Goyoum qu'à Akongo. En outre, pour expliquer la plus grande altérabilité de l'allanite d'Akongo, principal porteur des ETR légères de la syénite, il faut rappeler que ce minéral est souvent métamicté.

En conclusion, la nature et la distribution des minéraux accessoires conditionnent fortement le fractionnement des Terres Rares, de l'uranium et du thorium dans les profils latéritiques.

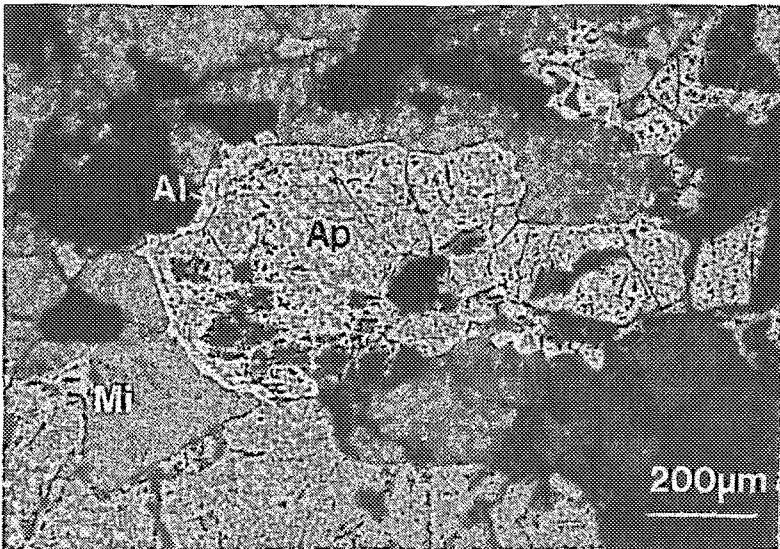


Figure 1 : Grain d'apatite (Ap) enveloppé par des cristaux d'allanite (Al) de la syénite d'Akongo. Les minéraux voisins sont des microlines (Mi). Les observations au MEB en électrons rétrodiffusés font apparaître en clair les zones enrichies en éléments de masse atomique élevée (en l'occurrence les ETR).

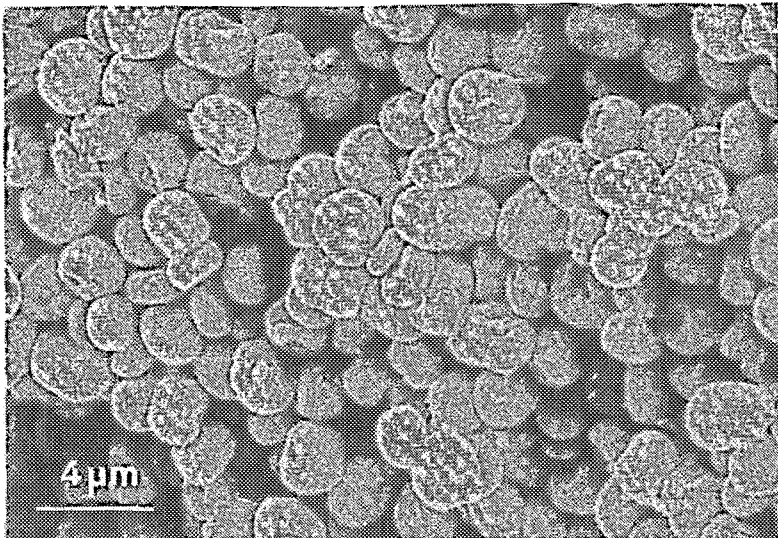


Figure 2 : Les grains de florencite observés au MEB en électrons secondaires forment des agrégats qui occupent les cavités laissées par la disparition de l'apatite.

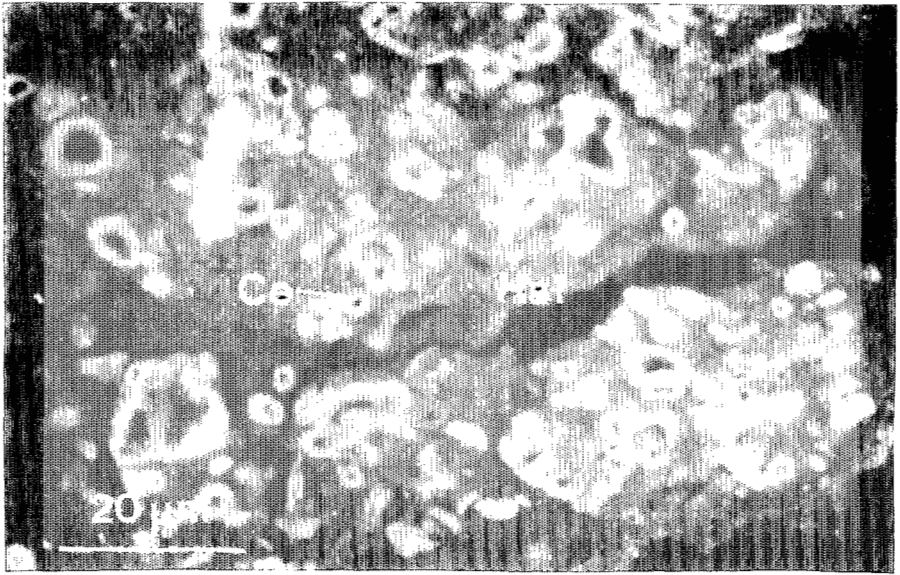


Figure 3 : Remplissage des pores d'une veine blanche par la cérianite (Ce). La matrice argileuse est représentée par de l'halloysite (Hal). La veine blanche étudiée est localisée dans la partie supérieure de l'altérite, (MEB, électrons secondaires).

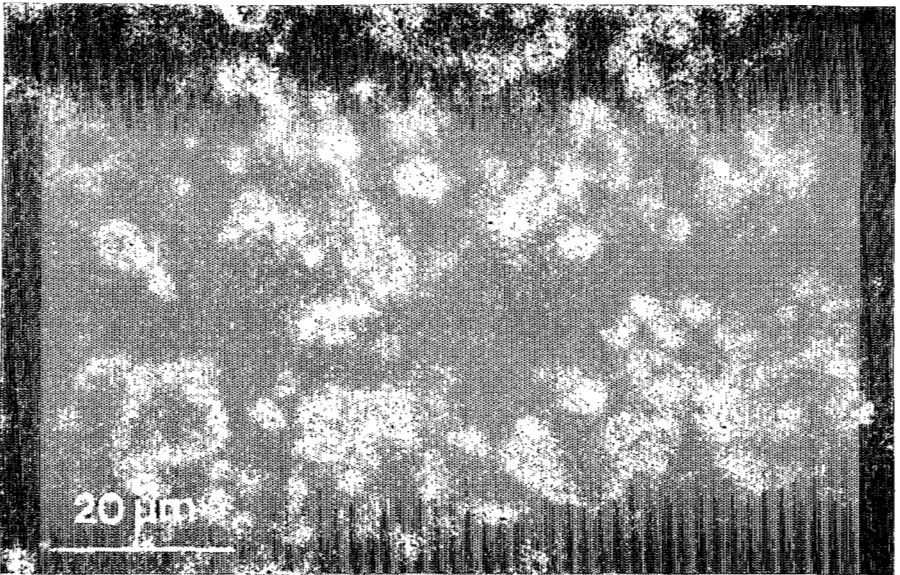


Figure 4 : Image-X de la même plage montrant la distribution du cérium.