Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gite de Tapira (M.G., Brésil) : mise en évidence du rôle des phosphates

F. Soubiès (1), A. Melfi (2), F. Autefage (3)

RÉSUMÉ

L'itinéraire géochimique suivi par les T.R. au cours de l'évolution supergène hydrolysante des roches n'est encore qu'imparfaitement connu. On a cherché à préciser cet itinéraire dans le manteau d'altération de type ferrallitique du gîte résiduel à phosphates et titane de Tapira (M.G., BRESIL), formé aux dépens de pyroxéno-péridotites riches en apatite et perovskite. L'étude a porté sur une roche-mère essentiellement constituée de : apatite, perovskite et titano-magnétite avec diopside et phlogopite accessoires. Les échantillons collectés sur les fronts de taille de l'open-pit ont été consolidés à la résine puis étudiés par différentes méthodes : microscopie optique et électronique et microsonde électronique principalement.

Dans la roche-mère fraîche, microfracturée et silicifiée, la perovskite $(1,5-2 \% \text{ TR}_2\text{O}_3)$ apparaît comme le principal porteur primaire des Terres Rares, l'apatite $(0,1-0,4 \% \text{ TR}_2\text{O}_3)$ n'ayant qu'un rôle plus accessoire.

Dans un premier stade d'altération, sensiblement isovolume, on peut observer :

• l'élimination totale de la silice libre (opale et quartz) ;

• la dissolution partielle de l'apatite primaire qui s'accompagne le long des fractures de la néoformation d'une apatite secondaire très fluorée et appauvrie en T.R.;

• la transformation totale (pseudomorphose) de la perovskite en une anatase microbotryoïdale dans les vides de laquelle se développent des amas

(1) UR 1G ORSTOM et laboratoire de minéralogie de l'université Paul Sabatier 39, allée Jules Guesde - 31000 Toulouse.

(2) IAG-USP, Instituto Astronômico e Geofisico da Universidade de Sao Paulo CP 30627, CEP 01051 Sao Paulo (SP) BRESIL.

(3) INSA, dépt. Génie civil, avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cédex.

géodiques de cristaux d'un phosphate de T.R. de la famille du Rhabdophane. Le terme de "*Rhabdophane calcifère*" est provisoirement proposé pour ce phosphate dont le cortège cationique constitue une nouveauté dans cette famille de minéraux : (Ca, T.R.)PO₃(O,OH).xH₂O.

Dans un stade ultérieur :

• toutes les apatites se trouvent totalement dissoutes, laissant des vides importants dans l'assemblage;

• le "rhabdophane calcifère" est partiellement dissous et remplacé par de la "florencite calcifère" de composition :

(Ca, T.R.,...) $(A1, Fe)_3(PO_4)$ $(PO_3(O, OH) (OH)_6$

• une certaine mobilisation du titane peut être observée au sein des anatases (golfes de corrosion, cutanes, titanifères) ainsi que l'épigénisation partielle de celles-ci par des produits ferrugineux alors que débute l'altération des titano-maghémites issues de l'oxydation des titano-magnétites.

1 - INTRODUCTION

1.1. Le gîte de Tapira : état des connaissances

Le gîte résiduel à phosphates et titane de Tapira, à 35 km au SE d'Araxa, dans l'ouest du Minas Gerais (Brésil), occupe la bordure nord d'un complexe ultramafique-alcalin, carbonatitique, approximativement circulaire (6 km de diamètre), mis en place au Crétacé supérieur (70 MA) dans une série métamorphique précambrienne (quartzites et schistes du groupe "Canastra"). Au nord-ouest de Tapira et sur près de 300 km, d'autres complexes intrusifs analogues (Araxa, Salitre, Serra Negra, Catalas,...) s'étagent en bordure du bassin du Parana dans la province alcalino-carbonatitique crétacée du "Alto Paranaiba" (DNPM, 1984 ; CBMM, 1984) (figure1).

La genèse de ce gîte est le résultat d'un enrichissement supergène qui s'est exercé aux dépens de roches ultramafiques anormalement riches en titane et phosphore (VAZ de MELO, 1983 ; CRUZ et CHENEY, 1976 ; GROSSI-SAD et TORRES, 1971 ; LINDEN- MAYER, 1978). A l'aplomb du gîte ces roches sont essentiellement des pyroxénites (diopside, diopsideaugite ou aegyrine-augite) et des péridotites (olivine proche de la forstérite), à texture orientée et généralement grossière, renfermant, en moyenne, près de 10 % de perovskite et autant d'apatite ; titano-magnétite, ilménite, phlogopite ou biotite, mélanite (shorlomite), les accompagnent. Des veines de carbonatite (sövite) recoupent çà et là cet ensemble intrusif.

Au cours du Tertiaire et Quaternaire, une longue évolution sous climat ferrallitisant et une érosion mécanique probablement limitée ont conduit à l'accumulation d'une très importante couverture d'altération (90 m d'épaisseur

moyenne et parfois près de 200 m) où se sont concentrés tous les éléments à mobilité faible dans les conditions d'hydrolyse : Ti, Nb, T.R., Fe, Al, P,... alors qu'étaient en grande partie éliminés tous les autres éléments plus mobiles : Na, Mg, Si, Ca, K. Un gîte résiduel de première importance (MARIANO, 1989) s'est ainsi créé dont les réserves estimées sont de : $743*10^6$ T de minerai phosphaté à 8,3 % P₂O₅ et 191*10⁶ T de minerai titanifère à 21 %.

Les paragenèses et les structures initiales des matériaux originels ont, bien évidemment, considérablement évolué à la suite de cette puissante altération météorique. Les travaux publiés et les rapports internes auxquels nous avons pu avoir accès (réf. précédentes) montrent ainsi, en schématisant beaucoup, que, des roches fraiches jusqu'aux latossols sommitaux, s'effectue : une transformation progressive des perovskites en anatase, qui est le composant essentiel du minerai de titane ; une dissolution des apatites, progressivement remplacées par des phosphates secondaires alumineux (crandallite) ; une transformation partielle en oxy-hydroxydes de fer des magnétites ; une vermiculitisation puis une kaolinisation des biotites et une élimination complète des pyroxènes et olivines.

Bien des incertitudes subsistent, cependant, sur la nature exacte des phases néoformées au sein des altérites et sur la dynamique des éléments qui s'y sont concentrés. Des études assez approfondies ont bien été menées, en ce domaine, sur le gîte de Catalao (Goias), comparables à celui de Tapira (VALARELLI, 1971; CARVALHO, 1974; BAECKER, 1983); mais les problèmes relatifs à l'altération météorique des roches y sont souvent plus abordés dans une optique de caractérisation et valorisation des minerais que dans une optique génétique : celle où l'on s'attache à définir pour chaque élément, non seulement les phases porteuses mais aussi la façon dont ces phases s'associent dans l'espace et se relaient dans le temps au fur et à mesure de la progression des fronts d'altération dans les matériaux originels. De telles préoccupations sont sensibles dans des travaux plus récents ayant trait à d'autres gîtes brésiliens comparables à celui de Tapira (LEMOS et DA COSTA, 1987 ; DA COSTA, 1987) ; mais là encore, cependant, faute d'études au MEB et à la microsonde, la caractérisation des paragenèses secondaires reste souvent imprécise.

1.2. Buts de l'étude

La lecture de ces différents travaux amène donc à s'interroger sur le mode de tranfert vers la surface de certains éléments (Ti, T.R., Nb,...) hautement concentrés dans les gîtes résiduels latéritiques des complexes alcalins du Brésil. C'est en particulier, le cas pour les Terres Rares qui sont l'objet essentiel de la présente étude. Les Terres Rares sont présentes en quantité appréciable dans les minerais titano-phosphatés de Tapira où, des roches-mères jusqu'en surface, les teneurs pondérales moyennes passent, environ, de 0.2 % (1) à 0,6 % (2) pour Ti_2O_3 .; ce qui correspondrait, les volumes étant, en gros, conservés à un enrichissement relatif de l'ordre de 55 % (3) et à un stock en TR_2O_3 de l'ordre de 2,5.10⁶T. Le caractère plutôt résiduel, maintes fois constaté, des T.R. au cours de l'altération météorique, se manifeste donc ici comme ailleurs (BONNOT-COURTOIS, 1981; HUMPHRIS, 1984; FLEET, 1984).



Figure 1 : Localisation du complexe ultramafique-alcalin de Tapira et carte géologique simplifiée de la région du "Alto Paranaíba (MG, GO) ; ("Principais depósitos minerais do Brasil", vol. II, DNPM, 1986 et "Mapa geológico do Brasil, 1/2 500 000, DNPM 1981).

A notre connaissance, les phases porteuses n'ont cependant pas été clairement identifiées, en particulier dans les altérites. S'agit-il de minéraux primaires résiduels ? de minéraux secondaires néoformés après dissolution des porteurs primaires ? d'oxy-hydroxydes de fer ou manganèse ou de phyllites

- (1) Evaluation à partir de la composition modale et des dosages à la microsonde.
- (2) Moyenne de 72 analyses sur sondages communiquées par la CVRD. Le maximum observée est de 1,6 %.
 - (3) Densité de la roche-mère : 3,3. Densité de l'altérite isovolume : 1,7.

dans lesquels les T.R. seraient piégées ? Par ailleurs, existe-t-il ici, comme cela a pu être constaté ailleurs (SIGOLO *et al.*, 1987 ; FORTIN, 1988), des phénomènes de fractionnement des T.R. au cours de l'altération ?... Ce sont les réponses à ces questions qui ont été recherchées.



Figure 2 : Coupe schématique du gîte de Tapira (CVRD Revista, 7, 23, 1986).

2 - ZONALITÉ, ÉCHANTILLONNAGE ET MÉTHODES D'ÉTUDE

Les travaux d'exploitation à ciel ouvert et les nombreux sondages réalisés à Tapira ont permis de mettre en évidence une zonation dans le dépôt (VAZ de MELO, 1983). Cette zonation paraît résulter, à la fois, de différences dans les vitesses d'altération des minéraux originels et de variations dans la lithologie initiale.

De haut en bas du dépôt, s'observent ainsi, successivement (figure 2 et photo 1) :

* zone 1. Une zone latossolique meuble, à structures pédologiques, d'environ 20 m d'épaisseur où la fraction fine est importante : kaolinite, gibbsite, goethite, hématite, et phosphates secondaires alumineux, enrobent des grains d'anatase, magnétite et quartz résiduels. Un niveau concrétionné parfois soudé en carapace peut être présent en profondeur. Cette zone est considérée comme "stérile" par les mineurs (P₂O₅ soluble < 5 % et TiO₂ < 15 %);

* zone 2. Une zone dite du "Titane" d'environ 40 m d'épaisseur où les structures de la roche-mère sont partiellement conservées. La composition minéralogique est sensiblement la même que dans le recouvrement "stérile" supérieur, mais l'anatase, jaunâtre, est beaucoup plus abondante et la frac-

tion fine moins importante. Les micas y sont transformés en "vermiculite" et un peu de perovskite peut apparaître. Les teneurs en TiO₂ dépassent 15 % et celles en P_2O_5 restent < 5 %;

* zone 3. Une zone dite du "Titane avec Phosphate" où les structures des roches-mères sont bien conservées et où l'apatite primaire partiellement dissoute fait son apparition. Elle est accompagnée de perovskites presqu'entièrement transformées en anatase verdâtre, de micas en grande partie "vermiculitisés" et de titano-magnétites partiellement transformées en maghémite ou hématite.

Cette couche, d'environ 15 m d'épaisseur n'est pas partout présente mais constitue le minerai le plus intéressant : $TiO_2 > 15\%$ et $P_2O_5 > 5\%$.

* zone 4. Sur 80 m d'épaisseur se rencontrent ensuite, jusqu'aux roches saines, des pyroxéno-péridotites, moins transformées par l'altération météorique. Les pervoskites y sont saines de même que l'apatite qui devient dominante ; titano-magnétite, diopside, olivines ferruginisées, micas plus ou moins altérés et grenat les accompagnant. C'est la zone du "phosphate" où les teneurs en P₂O₅ soluble peuvent varier de > 7,5 % (minerai riche) à moins de 5 % (stérile) et où TiO₂ < 15 %. Des secteurs silicifiés apparaissent fréquemment dans cette zone et la présence de veines de carbonatite s'intensifie à proximité de la roche fraîche.

Les échantillons étudiés proviennent des zones 2, 3 et 4 où l'altération est, en gros, isovolume. Ils correspondent aux différents stades d'évolution d'une roche à granulation grossière presqu'exclusivement formée au départ d'apatite et de perovskite. Bien que d'autres types lithologiques plus riches en silicates et de textures variées aient été collectés, nous nous sommes intentionnellement axés sur celui-ci parce qu'il offrait, à la fois, une forte concentration en porteurs potentiels de Terres Rares et une taille de cristaux facilitant le suivi pas à pas des évolutions minéralogiques

Après imprégnation dans des résines synthétiques, des examens de plaques minces au microscope polarisant ont été effectués. Ils ont été complétés par des examens et analyses qualitatives au MEB sur fragments bruts ou sections polies (1). L'analyse quantitative des phases minérales s'est ensuite effectuée sur plaques minces ou sections polies à la microsonde électronique (2). Diffractométrie X et ATD-ATP ont également été utilisées pour certaines phases séparées par micro-prélèvements.

⁽¹⁾ Cambridge Stereoscan 200 équipé d'un microanalyseur EDS. LINK 1 000 (centre ORSTOM de Bondy, Paris).

⁽²⁾ Microsonde CAMECA entièrement automatisée (CAMEBAX SX 50) équipée de spectromètres WDS (laboratoire de minéralogie de l'université Paul Sabatier et INSA, Toulouse).

3 - LES TERRES RARES DANS LE STADE D'ÉVOLUTION "INITIAL" ("Zone du phosphate")

3.1. Examens optiques

A l'œil nu, la roche (photo 2) présente un aspect bréchoïde, sans orientation bien définie. Elle est semi-compacte et très dense (d = 3.35). Des cristaux millimétriques à centimétriques, automorphes (octaèdres) ou subautomorphes, de perovskite gris sombre et de magnétite gris noirâtre, baignant dans une mésostase plus finement grenue d'apatite vert sombre, en constituent l'essentiel. La perovskite est très largement dominante et forme, avec la magnétite, 60 à 70 % de la roche. De très nombreux filonnets siliceux, grisâtres ou blanchâtres, millimétriques à infra-millimétriques, remplissant des fractures parfois ouvertes, sillonnent la roche en tous sens.

Au microscope, la microfracturation intense de la roche apparaît très clairement (photo 5). D'innombrables veinules microniques ou veines millimétriques d'opale ou de quartz sillonnent en tous sens ou/et englobent les cristaux de perovskite, apatite et magnétite. La roche a visiblement été soumise à une fracturation hydraulique sous forte pression qui a entraîné son désengrenage sans grand déplacement des grains ; simultanément, un remplissage des fractures par de la silice s'est opéré, sans phénomènes de dissolution notables. Cette silicification n'est donc vraisemblablement pas météorique ; comme cela s'observe, aussi, ailleurs (HEINRICH, 1980), elle est plus probablement contemporaine de la mise en place des veines ou des corps carbonatitiques dans le massif. Les apatites sont très saines mais riches en inclusions fluides. Les perovskites sont généralement saines mais peuvent présenter cà et là des tâches ou des veines brunâtres à noirâtres (LN et LP). On constate, à la microsonde, que ces tâches ou veines correspondent à de légères pertes en Ca du minéral ; on peut donc penser qu'elles correspondent à un début d'altération (météorique ?...) ayant entraîné une désorganisation du réseau. Diopside et phlogopite, peu ou pas altérés, n'apparaissent qu'en très petits cristaux interstitiels ou en micro-inclusions dans les perovskites qui renferment, aussi, fréquemment des inclusions d'apatite et de magnétite. La magnétite est une titano-magnétite au sens strict, c'est-à-dire sans lamelles d'exsolution d'ilménite ; celle-ci n'apparaît que çà et là, en grains bien individualisés, disséminés dans les plages de magnétite.

3.2. Analyses chimiques

Les résultats des analyses à la microsonde sont rassemblés dans le tableau 1. Pour chaque minéral on n'a reporté que la moyenne des résultats obtenus pour différents pointés (une dizaine environ) sur différentes plaques minces ou sections polies. Les écarts par rapport à ces moyennes sont faibles dans tous les cas. Avant de commenter ces analyses, quelques remarques, s'imposent ici, sur les problèmes rencontrés dans le dosages de T.R. à la microsonde et leurs conséquences dans cette étude.

3.2.1. Dosage des T.R. à la microsonde électronique

Bien qu'elle ait l'immense avantage d'éviter des séparations de phases souvent impossibles à réaliser, en particulier dans les altérites où les minéraux néoformés sont souvent étroitement imbriqués et minuscules, la microsonde (WDS) n'est cependant pas l'outil le mieux adapté au dosage des T.R., surtout lorsqu'elles se présentent en faible concentration ce qui est généralement le cas. Dans les meilleures conditions on ne peut guère, en effet. détecter des concentrations < 200 ppm pour l'un quelconque de ces éléments (ROEDER, 1985 ; MITCHELL et REED, 1988). Cette limitation dans la sensibilité est liée à l'existence d'interférences entre les raies X des T.R., que l'on ne peut complètement éliminer, ainsi qu'au bruit de fond de l'appareil. Sur la raie $L\alpha_1$, qui est la plus intense, seuls : La, Ce, Nd, Sm, Tb, Dy, Yb peuvent être dosés sans correction ; et sur LB₂, moins intense : Ce, Pr, Nd, Sm, Dy seulement. Dans tous les autres cas, des corrections plus ou moins importantes sont à introduire dans les résultats bruts des comptages : ce qui nécessite, pour chaque appareil, une expérimentation fort longue avec des étalons et des programmes de déconvolution de spectres adéquats (ROEDDER, 1985). D'autres difficultés apparaissent encore, lorsque sont présents dans les matériaux analysés, comme cela a parfois été le cas dans notre étude, certains éléments émettant dans le domaine des raies La, LB, La des T.R.. Parmi les interférences les plus gênantes que nous ayons rencontré, citons celles de :

KBTi < \longrightarrow > LaCe ; LBBa < \longrightarrow > LaCe et LBCe < \longrightarrow > KaZr

Un choix judicieux des raies de dosage permet, parfois, de contourner le problème ; mais ce n'est, en général, pas le cas ; ce qui amène, une fois encore, à déterminer expérimentalement des facteurs de correction.

Finalement, en l'absence d'une gamme complète et parfaitement adaptée d'étalons (1) ainsi que de programme de correction spécifique, seuls La, Ce et Nd, ont, en général, pu être dosés avec une certaine précision dans nos minéraux.

Du point de vue de la localisation des phases primaires porteuses de T.R. cela n'est, en fait, pas très gênant puisque l'on sait que, pour l'ensemble des roches éruptives, (La, Ce, Nd) représente, en moyenne, plus de 70 % du stock en T.R. (HERRMANN, 1969) et que ce pourcentage est encore plus élevé pour les roches éruptives mafiques ou ultramafiques-alcalines, très

⁽¹⁾ Une monazite de Madagascar et différents verres synthétiques à base d'oxydes de T.R. ont été utilisés comme étalons.

	Perovskite	Apatite	Remplissage siliceux des fractures	Magnétite	Diopside	Phlogopite
%	%	%	%	%	%	%
Na ₂ O	0.16	0.12	0.03	-	0.38	0.09
K ₂ Õ	0.00	-	0.01	-	0.01	4.56
CaO	37.67	51.78	0.08	0.03	23.52	1.25
MgO	0.00	0.01	0.06	0.83	14.28	18.09
BaO	1.80	0.03	0.00	-	0.01	0.00
SrO	0.45	0.91	0.00	-	0.00	0.00
SiO ₂	0.02	0.69	90.86	0.15	49.24	35.68
Al ₂ O ₃	0.06	-	0.00	0.16	0.80	10.42
FeO	-	0.03	0.00	-	4.32	9.56
Fe ₂ O ₃	1.07	-	-	91.41	-	-
TiO2	52.51	-	0.01	6.15	0.90	1.70
Nb ₂ O ₅	0.48	-	-	0.07	-	-
ZrO ₂	0.01	-	0.00	0.00	-	-
MnO	0.00	0.02	0.00	0.25	0.11	0.17
Cr ₂ O ₃	-	-	-	0.11	-	· -
NiO	-	-	-	0.07	-	-
V ₂ O ₅	-	-	-	0.86	-	-
UO ₃	0.00	0.00	0.00	-	-	-
ThO ₂	0.00	0.00	0.00	-	-	-
La ₂ O ₃	0.49	0.11	0.03	-	-	-
Ce_2O_3	0.95	0.12	0.00	-	0.00	0.00
Nd ₂ O ₃	0.46	0.01	0.03	-	-	-
Y_2O_3	0.02	0.02	0.01	-	0.02	0.08
P ₂ O ₅	-	37.90	-	-	- '	-
F	-	3.10	-	-	-	-
Cl	-	0.01	-	-	-	-
Total	96.15	94.96	91.13	100.09	93.59	81.60
O = F		1.31				
Total corrigé	96.15	93.65	91.13	100.09	93.59	81.60

Tableau 1 : Analyses microsonde des phases minérales de la roche initiale.

(-: éléments non inclus dans les programmes d'analyse)

enrichies en T.R. légères et où les T.R. sont fortement concentrées. (CUL-LERS et GRAF, 1984 ; HERRMANN, 1969). En ce qui concerne les phases néoformées porteuses de T.R., phases où, comme nous le verrons, les teneurs en T.R. peuvent être très élevées, les contrôles semi-quantitatifs systématiquement effectués à la microsonde (WDS ou EDS) nous ont montré que, là aussi, La, Ce, Nd et Pr constituaient à eux seuls l'essentiel du stock en T.R. porté par les minéraux ; la caractérisation de ceux-ci a donc pu être assurée pour l'essentiel. Il est bien évident, cependant, que d'éventuels phénomènes de fractionnement, liés à une lixiviation différentielle de certaines

T.R., comme ceux signalés, par exemple, par DUDDY (1980), BONNOT-COURTOIS (1981), SIGOLO *et al.* (1987), FORTIN (1989), BANFIELD et EGGLETON (1989), n'ont pu être détectés que dans la mesure où ils affectaient les T.R. dosées.

3.2.2. Commentaire des analyses

Le tableau 1 montre clairement que la perovskite est, de loin, le principal porteur des T.R. dans la roche initiale (TR₂O₃ dosées = 1.9 %) (1), devant l'apatite (0,24 %) et les veinules siliceuses (0,06 %). Il existe donc, à Tapira, dès le départ de l'évolution supergène, une forte liaison *"Titane-Terres Rares"*; nous verrons qu'elle se maintient dans les stades ultérieurs. Les autres minéraux n'interviennent pratiquement pas dans le piégeage des T.R., ce qui était d'ailleurs prévisible étant donné les valeurs des coefficients de partage moyens solide-magma qui caractérisent chacun d'entre eux pour les T.R. : 0.03 pour la phlogopite ; 0.2 pour le diopside ; 0.8 pour la magnétite (HENDERSON, 1984). Pour l'apatite ce coefficient est 30 et il doit être beaucoup plus élevé pour la perovskite (2) puisque certaines perovskites de complexes syénitiques (VLASOV, 1966) peuvent contenir plus de 30 % TR₂O₃.

On n'insistera pas sur la caractérisation minéralogique précise de ces différentes espèces puisque tel n'était pas le but de ces analyses. Quelques observations peuvent cependant être faites.

PEROVSKITE

Son taux de substitution en Na et Nb est faible, ce qui l'éloigne des pôles : "lueshite" Na NbO₃, "lattrappite" (Ca, Na)(Nb, Ti, Fe)O₃. ou "loparite" (Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O₃ rencontrés dans les carbonatites ou les syénites néphéliniques (VLASOV, 1966 ; NICKEL et Mc ADAM, 1963 ; HEINRICH, 1980), mais la rapproche, au contraire, des perovskites, des kimberlites (MIT-CHELL et REED, 1988 ; MITCHELL, 1986 ; DAWSON, 1980). Le fer a été calculé comme Fe³⁺ puisque, selon des études récentes (MUIR *et al.*, 1984) c'est sous cette forme qu'il se présente dans le minéral. La formule structurale XYO₃. calculée sur la base de trois oxygènes serait ainsi :

$(Ca_{0.963}Na_{0.009}Sr_{0.005}Ce_{0.009}La_{0,005}Nd_{0.003}))\Sigma_{0.996}(Ti_{0.941}Fe^{3+}_{0.020}Nb_{0.005}Al_{0.003})\Sigma_{0.970})O_{3}$

On voit que, si le site "X" est correctement rempli (1), un léger déficit en cations apparaît cependant pour le site "Y". L'hypothèse la plus probable est que d'autres cations de petite taille, non dosés (Cr, V,...), doivent intégrer en

⁽¹⁾ Du fait d'interférences liées à l'abondance de Ti dans le minéral, le cérium dosé dans les perovskites est légèrement surévalué et le barium très surévalué (K, Ti, L, Ba).

⁽²⁾ Nous n'avons pas trouvé de données pour ce minéral.

faible quantité le réseau. Il est possible, aussi, que certains sites soient vacants, comme cela a déjà été signalé pour certaines perovskites (VLA-SOV, 1966), l'équilibre des charges étant alors assuré par le remplacement de certains oxygènes par des groupements (OH).

APATITE

L'écart à 100 % du total des éléments analysés est important. Ce déficit pourrait, en partie, résulter de l'abondance des inclusions fluides dans le minéral (crypto-inclusions non décelées au microscope). Il est plus probable, cependant, que certains éléments non analysés en soient la cause essentielle. Un calcul sur la base de 5(Ca + Na + Sr) indique, en effet, la présence de 2,9 (P+Si) seulement par maille du minéral au lieu de 3. On peut donc penser, S n'ayant pas été détecté en analyse qualitative, que des substitutions : $(CO_3OH) \longrightarrow (PO_4)$ affectent le réseau, ce que suggèrent, d'ailleurs, d'autres analyses par voie humide des mêmes apatites (VAZ de MELO, 1983). Il existe, de même, un déficit en (F + Cl) ; une "Fluor-apatite" stoechiométrique contiendrait, en effet : F = 3.7 %, contre 3.1 % ici ; comme les teneurs en Cl sont très faibles, il est probable que des (OH) intègrent la structure : (OH) ---->(F,Cl). Ce type de substitution est très classique dans les apatites (NASH, 1984; DEER et al., 1962). Il est donc probable que cette apatite initiale soit une "fluor-hydroxyl-carbonate" apatite ; mais, en l'absence du dosage de CO₂ et H₂O, on ne peut, évidemment, conclure. Signalons, toutefois, que ces analyses s'accordent bien, en particulier pour les teneurs en T.R., avec d'autres analyses à la microsonde des mêmes apatites de Tapira effectuées par d'autres auteurs (ROEDER et al., 1987).

VEINULES SILICEUSES

L'allure des impacts à la microsonde montre bien que ces fractures sont riches en produits volatils. Il s'agirait donc d'opale.

MAGNÉTITE

Le calcul de formules structurales montre que Fe y est totalement oxydé. Il s'agit donc, sans doute, de titano-maghémite (DEER *et al.*, 1962), comme semble d'ailleurs le confirmer un examen en lumière réfléchie.

DIOPSIDE ET PHLOGOPITE

Les minéraux analysés n'étaient pas totalement frais, ce qui explique, en partie, le déficit des analyses.

Le calcul des cations montre que le pyroxène est proche du pôle diopside (diopside : 85 %; Hedenbergite : 15 %) et que le mica, avec un rapport Mg/Fe = 3.4, est une phlogopite.

4 - LES TERRES RARES DANS LE STADE D'ÉVOLUTION "INTERMÉ-DIAIRE" (Zone du "Titane avec phosphate")

4.1. Examens optiques

A l'œil nu, la roche présente sensiblement la même texture bréchoïdale que précédemment ; elle est cependant moins dense, beaucoup plus friable et de teinte plus claire. De nombreux octaèdres plus ou moins réguliers et jointifs, de quelques mm à 1 cm, gris verdâtre, "d'anatase", accompagnés de quelques amas irréguliers, gris noirâtre, de "magnétite", baignent dans une masse plus finement grenue et vert pâle d'apatite (40 à 50 % de la roche). Cette masse est sillonnée en tous sens par de très nombreux filonnets blanchâtres, minces (10^{-1} à x mm) et irréguliers, entourant souvent les grains "d'anatase" ; une microporosité importante, surtout visible à la loupe, leur est associée : grains disjoints, microgéodes tapissées de petits prismes hexagonaux blanchâtres.

On peut constater, en plaque mince, que ces filonnets s'organisent comme les micro ou macro-fractures rencontrées dans la roche "*initiale*". Leur contenu siliceux a, cependant, été complétement éliminé et des dépôts d'apatite secondaire (1) ont très partiellement comblé les vides laissés par ce départ. Cette apatite a souvent une structure microfibreuse, les fibres étant orientées perpendiculairement aux parois des vides qu'elle remplit plus ou moins complètement. Dans les vides les plus grands, elle s'organise en couches fibreuses successives autour des grains informes, souvent finement corrodés, "*dentelliformes*", d'apatite primaire ; elle donne alors des cristaux zonés, à faciès hexagonal net, tapissant des microgéodes (photo 6). On ne la rencontre pas dans les fractures traversant les cristaux d'anatase ou de magnétite-maghémite.

i:::

L'examen, à toutes les échelles, du mode de distribution, de la forme, de l'organisation interne et des inclusions des octaèdres gris-verdâtres, ainsi que la nature même de leur constituant essentiel : l'anatase, révèle à l'évidence qu'ils sont le produit de l'altération *in situ* des perovskites initiales.

Ces pseudomorphes sont souvent disjointes de la matrice apatitique environnante et présentent toujours une microporosité très développée. Leur organisation interne n'est guère visible qu'en coupe ultra-mince (photos 7, 8 et 9) : juxtaposition de cellules (10 à $10^2 \mu$) dont les parois sont formées de granules ou bâtonnets enchevêtrés (5 à 10μ ; LN : brun jaunâtre ; LP : jaune), alors que la partie centrale très vacuolaire (aspect "dentelliforme") présente un remplissage plus homogène et plus opaque (LN : gris brunâtre sombre ; LP : rouge sombre). L'ensemble de ces cellules forme un réseau plus ou moins orthogonal dont les vides (vides intracellulaires et fractures traversant çà et là tout le cristal) sont fréquemment tapissés de minuscules

⁽¹⁾ Signalés également par VAZ de MELO (1983).

²⁵² Séminaire ORSTOM 90 : "Organisation et fonctionnement des altérites et des sols"

cristaux aciculaires : quelques μ de largeur et 10 μ de longueur ; teinte jaune verdâtre en LN (d'où la teinte verdâtre des "anatases") et blanc grisâtre en LP ; extinction droite (photo 10). Il s'agit d'un phosphate de T.R. que nous définirons plus loin. Quelques inclusions d'apatite ou magnétite saines sont parfois visibles au sein des "anatases".

Les magnétites sont apparemment saines et contiennent parfois des inclusions de diopside ou phlogopite non altérées ; partout ailleurs, cependant, ces minéraux sont totalement altérés : produits ferrugineux pour le diopside et phyllites indéterminées (vermiculite ou kaolinite) pour les phlogopites. Quelques très rares inclusions de perovskite saine sont parfois visibles au sein d'apatites primaires non fracturées.

L'ensemble des examens optiques effectués révèle donc une transformation assez poussée, mais encore incomplète, sensiblement isovolume -(conservation de la structure de l'assemblage) -, de la roche initiale. Cette transformation, sans aucun doute liée à la circulation de fluides dans les fractures et joints des grains, se caractérise par des départs assez importants de matière (élimination de la silice des fractures, dissolution partielle des apatites, dissolution incongruente des perovskites,...), par certaines néoformations (apatite secondaire, anatase, phosphate de T.R.,...) et par la conservation partielle de la paragenèse initiale (apatite primaire, magnétite,...)

4.2. Analyse des phases néoformées

4.2.1. Apatite secondaire

Les analyses à la microsonde des apatites primaires et secondaires sont rassemblées dans le tableau 2. Il s'agit encore de valeurs moyennes. L'apatite primaire ne se différencie pas sensiblement de celle de la roche fraîche ; en particulier, les teneurs en T.R. y sont toujours faibles (TR₂O₃ 0.2 %). L'apatite néoformée apparaît, par contre, comme appauvrie en T.R. (Σ TR₂O₃0.1 %), ainsi qu'en Sr et Si, et très enrichie en fluor. Le calcul de sa formule structurale montre, toutefois, que le fluor et, à un moindre degré, le calcium dosés sont largement excédentaires. En prenant pour formule : Ca₁₀(PO₄)₆ (F, Cl, OH)₂, le calcul des cations et du fluor sur la base de 26(O, F, Cl, OH) donne, en effet :

Ca = 10.834 P = 6.057F = 3.099

Toute erreur analytique mise à part, la raison de ces excédents pourrait être recherchée dans la présence de fluorite (CaF₂) précipitée entre les microfibres d'apatite et ayant très bien pu passer inaperçue au microscope. Il est possible aussi que le fluor participe plus fortement à la charpente anionique du minéral (F — >O), bien que nous n'ayons nulle part trouvé mention d'un tel phénomène...

	Apatite primaire	Apatite secondaire	Anatase
Na ₂ O	0.13	0.03	-
CaŌ	53.15	54.57	0.28
MgO	0.03	0.04	-
BaO	0.03	0.01	0.00
SrO	0.88	0.06	0.00
SiO ₂	0.55	0.03	0.41
Al_2O_3	-	-	0.78
FeO	0.02	0.02	-
Fe ₂ O ₃	-	-	2.77
TiO ₂	-	-	87.71
Nb ₂ O ₅	-	-	0.67
MnO	0.00	0.00	-
UO3	0.00	0.00	_
ThO ₂	0.02	0.00	-
La_2O_3	0.07	0.02	0.00
Ce_2O_3	0.09	0.01	0.00
Nd ₂ O ₃	0.04	0.06	0.00
$Y_2 \tilde{O}_3$	0.05	0.02	0.00
P_2O_5	38.33	38.66	1.26
F	2.91	6.01	-
Cl	0.03	0.01	-
Total	96.31	99.55	93.88
O = F	1.23	2.53	
0 = Cl	0.01		
Total	05.07	07.00	00.00
corngé	95.07	97.02	93.88

Tableau 2 : Analyses microsonde de certains minéraux du "faciès intermédiaire".

On peut noter aussi que P étant très voisin du chiffre théorique (6), il semble peu probable que cette apatite soit carbonatée, contrairement à l'apatite primaire.

4.2.2. Anatase

Les fragments de cristaux examinés au MEB, à faible grossissement, montrent une masse désorganisée, d'aspect scoriacé, vacuolaire, sans aucune orientation ou répétition d'éléments structuraux (photo 12). A fort grossissement, certains types d'organisation peuvent apparaître localement : masses columnaires où s'alignent parallèlement les unes aux autres des petites colonnes ; masses botryoïdales ou réniformes à texture fibreuse ; réseaux orthogonaux d'éléments discoïdaux (photos 13, 14, 15). Ce type d'organisation, que l'on peut globalement qualifier de "*colloforme*", serait symptomatique de la croissance simultanée en solution de très nombreux microgermes sphérulitiques (GRIGOR'EV, 1965).

Toutes les plages sondées, quelle que soit leur organisation, montrent toujours, sensiblement, la même composition chimique dont une moyenne est donnée dans le tableau 2. Par rapport à la perovskite originelle, on voit que seuls subsistent, pratiquement, Ti, Nb et Fe, les alcalins, alcalino-terreux et T.R. ayant été complètement éliminés. Un peu de Si, Al, P s'est trouvé cependant piégé lors de la cristallisation de l'anatase. Ces analyses d'anatase ne "bouclent" jamais. Cela nous semble être dû, principalement, à l'existence d'une porosité ultrafine dans l'assemblage des cristallites, porosité parfois visible au MEB à fort grossissement. Il est possible aussi que des (OH) intégrent le réseau de l'anatase, une partie du titane se trouvant alors sous la forme de Ti^{3+} et non Ti^{3+} . Des études plus détaillées, actuellement en cours, permettront sans doute d'éclaircir ce problème.

4.2.3. Rhabdophane

C'est donc essentiellement dans les vides des anatases colloformes, vides surtout liés aux pertes de matières consécutives à l'altération des perovskites mais qui résultent aussi de la dissolution d'inclusions et de la désilicification des microfractures, qu'a cristallisé un phosphate de Terres Rares que les analyses permettent de rattacher à la famille du rhabdophane (XZO4.1- $2H_2O$). Les cristaux, qui occupent en moyenne 5 %, des anatases se présentent, lorqu'on les examine au MEB, comme des prismes hexagonaux très bien formés et souvent groupés en gerbes (photo 15 à 19). Leur taille minuscule rend très difficile leur analyse à la microsonde. Ce n'est qu'après une longue recherche, sur les plaques minces, d'amas suffisamment larges et épais, que nous avons pu arriver à des résultats convenables. Il est, de même, très difficile de concentrer le minéral pour d'autres analyses ; gangue d'anatase et cristaux sont inextricablement enchevêtrés et leurs propriétés magnétiques et densité sont très proches. Diffractométrie X, ATD et ATP n'ont ainsi pu être menés que sur des mélanges rhabdophane-anatase, peu enrichis en rhabdophane.

On a reporté dans le tableau 3 toutes les raies X, autres que celles de l'anatase, observables sur ces diffractogrammes X de poudres. On peut constater qu'elles composent un spectre qui s'accorde bien avec celui du thabdophane, (Nd, Ce, La)PO₄.H₂O, de la localité-type de Fowley Consols Mine, Cornwall, G.B. (ATKIN et *al.*, 1983 ; BOWLES et MORGAN, 1984), ainsi qu'avec ceux de rhabdophanes d'autres localités (WALENTA, 1979 ; MUTO *et al.*, 1959 ; ADERCA et TASSEL, 1971 ; VLASOV, 1966). Ce spectre diffère, par contre, de ceux de la monazite, (La, Ce, Nd)PO₄, ou de la cheralite, (Ca, Ce, Th)(P, Si)O₄. (BOWIE et HORNE, 1953), espèces chimiquement assez proches et qui ont été signalées dans les anatases de Tapira (VAZ de MELO, 1983). L'apatite est également exclue. Si ce spectre, incomplet, s'accorde au mieux avec ceux de rhabdophanes d'autres gisements, il n'est pas très éloigné, cependant, de ceux d'autres espèces du

groupe du Rhabdophane (NRIAGU et MOORE, 1984 ; GRAMACCIOLI, 1985 ; FLEISCHER, 1987) dont on ne peut, par conséquent, éliminer, sur ce seul résultat, la présence ; ce sont :

- Brockite: (Ca, Th, Ce)PO4.H2.O (FISHER et MEYROWITZ, 1962),
- Grayite : (Th, Pb, Ca)PO₄.H₂O (FLEISCHER, 1962, DOOLE et HATHAWAY, 1961),
- Ningyoite : (U, Ca, Ce)₂(PO₄)_{2.1}. 2H₂O (MUTO et al., 1959),
- Tristramite : (Ca, U₄+, Fe₃+)(PO₄, SO₄).2H₂O (ATKIN et al., 1983).

Tableau 3: Comparaison entre le spectre X de poudre du rhabdophane de Tapira (en mélange avec l'anatase) et les raies les plus intenses du spectre d'un rhabdophane de référence (D. ATKIN *et al.*, 1983).

NB - (XX), (X) : raies totalement (XX) ou partiellement (X) masquées par celles de l'anatase.

	TAPIRA	Référei	nce
dÅ	I	dA	I
6.02	50	6.03	55
4.36	30	4.38	55
(XX)	(XX)	3.48	50
3.04	40	(3.03)	(3)
3.01	90	3.01	90
2.82	100	2.82	100
(X)	(X)	2.35	20
2.14	30	2.15	50
(X)	(X)	1.916	13
1.851	50	1.853	50
1.740	20	1.740	20
(XX)	(XX)	1.699	20
(XX)	(XX)	1.672	15

£

Ces différentes espèces, ainsi que le rhabdophane, sont des produits d'altération hydrothermale rencontrés dans certaines pegmatites granitiques ou syénitiques ou dans certains gîtes uranifères. Elles se présentent le plus souvent, comme le minéral de Tapira, en amas fibro-radiés de minuscules cristaux aciculaires tapissant des cavités. Le rhabdophane a aussi été signalé comme produit d'altération météorique d'apatites (SAWKA *et al.*, 1986 ; BANFIELD *et al.*, 1989) ainsi que d'allanite (MEINTZER *et al.*, 1988 ; KHADEM ALLAH et SOUBIÈS, 1990).

	•			-	-		
	%	%	%	%	%	%	%
CaO	8.08	7.81	8.28	8.65	10.11	9.61	11.26
BaO	0.23	0.38	0.67	0.46	0.63	0.61	0.32
SrO	0.34	0.26	0.35	0.33	0.19	0.57	0.06
SiO ₂	0.21	0.16	0.27	0.12	0.20	0.16	0.21
Al_2O_3	0.14	0.18	0.17	0.10	0.13	0.18	0.09
Fe ₂ O ₃	0.00	0.07	0.87	0.00	0.00	0.01	0.00
TiO ₂	1.96	2.57	1.76	0.78	1.88	1.92	2.66
ZrO_2	0.00	-	-	0.00	-	0.00	-
UO ₃	0.00	-	-	0.00	-	0.00	-
ThO ₂	0.35	-	-	0.00	-	0.04	-
La_2O_3	18.77	18.43	15.80	11.87	13.54	12.57	8.65
Ce_2O_3	12.81	14.62	16.69	17.28	19.53	20.05	24.62
Nd_2O_3	4.93	6.57	7.05	6.85	- 8.40	8.17	10.55
Y_2O_3	0.84	0.48	0.57	0.62	0.55	0.95	0.52
P_2O_5	29.77	30.20	29.29	28.22	31.64	29.96	32.79
Total	78.43	81.73	81.77	75.28	86.80	84.80	91.73

Tableau 4 : Analyses microsonde des rhabdophanes de Tapira.

Tableau 5 : Formules structurales des rhabdophanes.

P ₂ 0 ₅	29.77	30.20	29.29	28.22	31.64	29.96	32.79
CaO	8.08	7.81	8.28	8.65	10.11	9.61	11.26
La_2O_3	18.77	18.43	15.80	11.87	13.54	12.57	8.65
Ce_2O_3	12.81	14.62	16.69	17.28	19.53	20.05	24.62
Nd_2O_3	4.93	6.57	7.05	6.85	8.40	8.17	10.55
Y_2O_3	0.84	0.48	0.57	0.62	0.55	0.95	0.52
SrO	0.34	0.26	0.35	0.33	0.19	0.57	0.06
ThO ₂	0.35	-	-	-		0.04	-
Total	75.89	78.37	78.03	73.82	83.96	81.92	88.45
P+5	1.09	1.08	1.06	⁻ 1.07	1.06	1.04	1.05
Ca ⁺²	0.37	0.35	0.38	0.41	0.43	0.42	0.46
La ⁺³	0.30	0.29	0.25	0.20	0.20	0.19	0.12
Ce ⁺³	0.20	0.23	0.26	0.28	0.28	0.30	0.34
Nd ⁺³	0.08	0.10	0.11	0.11	0.12	0.12	0.14
Y+3	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Sr ⁺²	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Th ⁺⁴	0.00	-	-	-	-	0.00	-
Total	2.07	2.07	2.09	2.10	2.10	2.12	2.12
O-2	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00

					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
P+5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Ca+2	0.34	0.33	0.36	0.39	0.40	0.41	0.43
La+3	0.27	0.27	0.24	0.18	0.19	0.18	0.11
Ce ⁺³	0.19	0.21	0.25	0.26	0.27	0.29	0.32
Nd+3	0.07	0.09	0.10	0.10	0.11	0.12	0.14
Y+3	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Sr ⁺²	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00
Th+4	0.00	-	-	-	-	0.00	-
Total	1.90	1.91	1.96	1.96	1.98	2.03	2.02
Charge	7.36	7.40	7.52	7.48	7.55	7.66	7.63

Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gîte de Tapira

Les analyses à la microsonde réunies dans le tableau 4, ont seules permis, finalement, de discriminer entre ces différentes espèces. Tous les éléments susceptibles d'intégrer le réseau de ces minéraux y figurent, à l'exception de Pb et S qui n'ont pas été détectés en analyse qualitative. Un microtest à l'HCl dilué n'ayant pas révélé de dégagement gazeux, il est probable, en outre, que le minéral n'est pas carbonaté. Le déficit observé dans ces analyses semble donc essentiellement dû à l'eau zéolitique renfermée par la minéral ; les ATP de mélanges rhabdophane-anatase semblent bien le confirmer (pertes importantes vers 160 °C puis plus faibles vers 370 °C), ainsi que l'allure des impacts à la microsonde (noircissement).

On ne peut cependant exclure qu'il résulte, en partie, du fait que ce sont des "paquets" d'aiguilles qui ont été sondés et que des vides pouvaient, donc, y exister. Quoiqu'il en soit de ce problème, il n'empêche pas de calculer des formules structurales afin de vérifier la cohérence de ces analyses. On n'a pas tenu compte dans ces calculs, rassemblés dans le tableau 5, des petites quantités de Ti, Si, Al, Fe détectés à l'analyse. On peut, en effet, les rapporter en grande partie à l'anatase qui est le support des cristaux sondés et dont il est très difficile de s'affranchir (1). Par ailleurs, Ba, dosé sur sa raie Lo du fait de l'abondance du cérium, est probablement surestimé du fait de la présence de titane (cf. interférence Ba L α -Ti K α déjà signalée...); on n'en a donc pas, non plus, tenu compte bien qu'il soit susceptible d'intéger le réseau. Moyennant ces approximations, assez justifiées, on peut constater dans le tableau 5 que les proportions cationiques calculées sur une base de 4 oxygènes s'accordent bien avec une formule structurale du type (M^{x+}) PO₄.nH₂O qui est celle des minéraux du groupe du rhabdophane. Un calcul sur la base de 1 phosphore révèle, cependant, un déficit de charge cationique ; on peut donc penser, comme en témoignent les pertes d'eau plus fortement liée observées en ATP vers 370 °C et comme cela semble fréquent,

⁽¹⁾ En nombre de cations, cela ne représente pas grand-chose de toute façon.

aussi, dans ce type de minéraux (NRIAGU et MOORE, 1984 ; BURT, 1989) que des groupements (OH) rentrent dans la structure pour diminuer la charge anionique (substitution couplée : $Ca^{2+}(OH) \longrightarrow TR^{3+}O$. La formule structurale moyenne du minéral de Tapira pourrait donc s'écrire finalement :

 $(Ca_{0.38}, Ce_{0.26}, La_{0.21}, Nd_{0.10}...)$ (PO_{3.62}(OH)_{0.38})) α H2O

La richesse en calcium, qui est toujours le cation dominant dans le site M^{x+,} différencie très nettement ce minéral du rhabdophane au sens strict ; d'autre part, l'absence à peu près totale de U et T.R. ainsi que sa teneur en T.R., le différencient, également, des autres espèces du groupe du Rhabdophane porteuses de Ca. Il s'agit donc, sans aucun doute, d'une nouvelle variété pour laquelle les dénominations de "rhabdophane calcifère" ou "calcio-rhabdophane" peuvent être utilisées. Des études plus détaillées, actuellement en cours, devraient permettre d'élever cette variété au rang d'espèce nouvelle. On remarquera que ce minéral reflète bien son milieu de formation où, à côté des T.R., Ca était certainement très abondant (perovskite, apatite,...). BOWLES et MORGAN (1984) ont, d'ailleurs, déjà observé que le cortège cationique des rhabdophanes pouvait fortement varier en fonction de leur milieu de genèse. On remarquera, également, que d'un groupe de cristaux à l'autre, les proportions entre les différentes T.R. présentes dans le réseau peuvent assez fortement varier (tableaux 4 et 5) : Ce et Nd semblent corrélés avec Ca, alors que La et Pr (1) ont un comportement différent. Un certain fractionnement des T.R. a donc accompagné la cristallisation du rhabdophane puisque dans les perovskites originelles, source essentielle des T.R., le spectre de celles-ci ne semble pas beaucoup varier d'un point à l'autre. L'hétérogénéité des solutions-mères (cinétique de mise en solution ou/et de diffusion variable d'une T.R. à l'autre ?...) pourrait en être responsable. On peut aussi noter que, contrairement au cas étudié par BANFIELD et al.(1989), un appauvrissement systématique en Ce du minéral ne se manifeste pas ici, ce qui peut être interprété comme l'indice d'un milieu de cristallisation relativement réducteur (MEINTZER et al., 1988). Signalons, enfin, que VALARELLI (1971) et CARVALHO (1974) mentionnent le rhabdophane comme constituant des minerais du gîte de Catalao et MARIANO (1989) la brockite dans ceux de Tapira ; aucune caractérisation précise de ces minéraux n'a cependant, à notre connaissance, encore été fournie.

⁽¹⁾ Les résultats obtenus pour Pr ne figurent pas dans le tableau 4, car son dosage est incertain (interférences non corrigées). On peut apprécier cependant les grandes fluctuations de teneur.

4.3. Commentaires sur l'évolution observée

On peut s'interroger, pour finir, sur la nature des réactions et des fluides ayant conduit à la paragenèse observée dans ce stade intermédiaire de transformation. En ce qui concerne la perovskite, une simple réaction d'hydrolyse, à température et pression ambiante, avec les solutions percolant un profil latéritique, pourrait expliquer sa transformation en anatase :

 $CaTiO_3 + 2H^+ < ---- > Ca^{2+} + TiO + H_2O$

Des études récentes ont, en effet, montré que la perovskite est thermodynamiquement instable dans les milieux aqueux couramment rencontrés au voisinage de la surface (NESBITT *et al.*, 1981 ; HAYWARD *et al.*, 1983 ; MYRHA *et al.*, 1984). Cependant, le polymorphe TiO₂ obtenu au cours de ces altérations expérimentales a été la brookite et non l'anatase. Par ailleurs, d'autres réactions que la précédente, entraînant la précipitation de calcite ou de sphène, sont susceptibles d'intervenir si les solutions sont suffisamment concentrées en CO₂ et SiO₂ :

r

$$CaTiO_3 + SiO_2$$
 aq <----> $CaTiSiO_5$
et $CaTiO_3 + CO_2$ <----> $TiO_2 + CaCO_3$

L'itinéraire exact ayant mené des perovskites aux anatases à Tapira n'est donc pas évident...

Une réaction d'hydrolyse entre apatite primaire et solutions peut aussi être invoquée pour expliquer la corrosion de celle-ci et la précipitation simultanée d'apatite secondaire et rhabdophane ; en milieu acide, la réaction peut s'écrire :

 $Ca_{5}(PO_{5})_{3}F + 6H^{+} < ----> 5Ca^{2+} + 3H_{2}PO_{4^{-}} + F^{-}.$

Il semble, cependant, que des solutions assez fortement acides (ou alcalines), peu courantes dans les milieux d'altération superficiels, soient nécessaires pour que des quantités notables de phosphate soient livrées au milieu environnant (LINDSAY et VLEK, 1977). Par ailleurs, la précipitation d'apatite secondaire très fluorée est l'indice évident d'apports externes de fluor.

Des circulations hydrothermales pourraient donc avoir favorisé les transformations que nous venons d'observer. A ce sujet, il est intéressant de noter que des perovskites complètement transformées en anatase ont été observées dans le gîte de Catalao à 400 m de profondeur, hors du contexte de l'altération météorique (GIERTH *et al.*, 1985). Une recherche plus poussée sur les phases en présence (incluisons fluides, conditions d'équilibre thermodynamique, etc.) serait nécessaire pour conclure sur l'intervention effective ou non de telles circulations et pour les caractériser. On peut cependant remarquer que, quelle qu'ait été l'origine des solutions ayant percolé les maté-

riaux, leur circulation n'a pas entraîné une mobilisation de Ti et Fe et qu'elles ont relativement peu mobilisé les T.R. Ceci tend à montrer, compte tenu du caractère amphotère du titane, du rôle des complexants (F^- , CO_3^{2-}) dans la mobilisation des T.R. (HUMPHRIS, 1984) et des conditions de solubilisation des phosphates de T.R. (VEILLARD et TARDY, 1984 ; MEINTZER et MITCHELL, 1988), qu'elles n'ont pu être ni fortement concentrées en fluor et CO₂, ni extrêmement acides ou alcalines.

Une dernière remarque peut être faite sur l'association qui existait au départ entre le titane et les Terres Rares. On constate que le lien entre ces éléments s'est maintenu au cours de l'évolution : à une association *"cristallochimique"* Ti-T.R. dans le réseau des perovskites initiales, s'est substituée, après transformation, une association *"minéralogique"* rhabdophane-anatase dans les pseudomorphes dérivant des pérovskites.

5 - LES TERRES RARES DANS LE STADE D'ÉVOLUTION FINAL (Zone du "Titane")

5.1. Examens optiques

La roche, brun jaunâtre dans l'ensemble et à cassure très irrégulière, est légèrement moins dense et plus cohérente que dans le faciès précédent. Elle se présente, à l'œil nu, comme un agglomérat vacuolaire de cristaux gris, automorphes, d'anatase et gris noirâtre, xénomorphes, de magnétite, millimétriques à centimétriques, assez jointifs, recouverts et cimentés par de minces enduits verdâtres ou jaunâtres (photos 3 et 4). Quelques plages brunes ou rougeâtres plus friables de magnétite altérée sont visibles çà et là. L'examen de sections révèle une assez bonne conservation de la texture primitive : les anatases et magnétites se trouvent engrenées comme dans la roche initiale bien que certains déplacements (ouverture ou fermeture de fractures, rotation de grains,...) aient visiblement eu lieu à la suite de la disparition de l'apatite, dont de grands vides irréguliers constituent la seule trace.

L'examen microscopique confirme la disparition totale des apatites primaires et secondaires. Les anatases, vidées de leurs inclusions d'apatite et souvent parcourues de fissures béantes, paraissent "flotter" dans un tissu ferrugineux très aéré qui n'a que très partiellement comblé les vides laissés par le départ de l'apatite. Ces produits ferrugineux, parfois organisés en dépôts zonés, relient les anatases entre elles et tendent, par endroits, à les épigéniser ; ils semblent provenir en majeure partie de l'altération des magnétites. Un autre fait marquant est le tapissage systématique des vides des anatases, et souvent aussi de leur pourtour ou de certains vides du plasma ferrugineux, par des encroûtements cristallins *"dentelliformes"*, formés par la juxtaposition de très nombreux et minuscules cristaux que l'on caractérisera plus loin comme une variété de florencite : gris blanc en LN et LP ; sections triangulaires de 5 μ maximum (photo 11). Les cristaux de rhabdophane qui tapissaient les cavités des anatases dans le stade d'évolution précédent sont très difficilement visibles. Ce n'est qu'au MEB, dans les images obtenues en "rétrodiffusion" que l'on arrive à bien les repérer : ils apparaissent, la plupart du temps, détachés de leur support, déformés, fragmentés et remplis intérieurement par la florencite qui les emprisonne ; ils semblent ainsi en voie de dissolution et d'épigénisation par la florencite. Par ailleurs, une fine couche d'anatase (quelques μ), de texture différente de l'anatase du stade précédent mais de composition sensiblement voisine, s'interpose souvent entre les dépôts de florencite et les parois des vides des anatases (photos 20 à 23).

Tout porte ainsi à penser que les solutions qui ont éliminé l'apatite et déposé la florencite ont, également, partiellement dissous le rhabdophane et l'anatase.

5.2. Analyse des phases néoformées

5.2.1. Anatase et plasma ferrugineux

Il n'apparaît pas, à la microsonde, de différence significative entre la composition chimique de l'anatase de ces matériaux (anatase primaire ou reprécipitée) et celle du stade antérieur : un peu de : Fe, Si, Al, P accompagnent toujours le titane. Quant au plasma ferrugineux, les T.R. n'y sont pratiquement pas détectées en dehors des amas de florencite.

5.2.2. Florencite

Elle forme des agrégats de beaux cristaux rhomboédriques (photo 24). Ces cristaux sont très petits et inextricablement imbriqués dans l'anatase ou les dépôts ferrugineux ; ils dissimulent aussi, parfois, des cristaux de rhabdophane et présentent donc pour être analysés à la microsonde ou séparés pour d'autres analyses les mêmes difficultés que celles déjà évoquées pour le rhabdophane.

Sur les spectres X de poudres de mélanges (anatase + florencite + rhabdophane) que l'on a pu obtenir, apparaissent des raies à : 5.64 ; 2.92 ; 2.16 ; 1.74 ; 2.21 ; 1.43 Å, qui correspondent à celles de la florencite (T.R.) $Al_3(PO_4)(OH)_6$ (LEFEBVRE et GASPARRINI, 1980). Ces spectres sont cependant de qualité médiocre et l'on ne peut donc entièrement s'y fier pour caractériser le minéral, d'autant plus que d'autres minéraux du groupe de la crandallite, auquel appartient la florencite, présentent des spectres assez voisins du sien. Les analyses à la microsonde, regroupées dans le tableau 6, permettent cependant de lever l'indétermination, la florencite étant le seul minéral de ce groupe contenant des T.R. à l'exception de la gorceixite.

	%	%	%	%	%	%
CaO	5.54	4,43	4.96	4.44	4.45	5.72
BaO	0.80	0.14	0.27	0.04	0.24	0.98
SrO	3.26	2.25	1.66	0.99	0.86	0.46
SiO ₂	0.12	0.07	0.18	0.27	0.04	0.09
Al ₂ O ₃	29.00	31.65	29.84	30.27	31.21	32.25
Fe ₂ O ₃	2.39	1.48	2.57	1.71	1.33	. 1.33
TiO ₂	0.57	0.14	1.20	0.31	0.32	0.11
UO ₃	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	-	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
La_2O_3	3.04	5.71	3.50	5.34	4.28	3.63
Ce_2O_3	4.87	6.95	6.15	6.86	8.77	6.68
Nd ₂ O ₃	1.73	2.38	2.56	2.56	3.63	2.67
Y ₂ Õ ₃	0.00	0.11	0.12	0.24	0.10	0.13
P_2O_5	27.21	26.00	24.58	24.00	23.88	26.04
Total	78.53	81.31	77.59	77.03	79.27	80.09

Tableau 6 : Analyses microsonde des florencites de Tapira.

Ces analyses sont déficitaires. Les raisons en sont les mêmes que pour les rhabdophanes : hydratation du minéral (pertes en ATP vers 170 °C) et présence probable de vides dans les agrégats de cristaux sondés. On constate que Ca, Sr, Fe... accompagnent les T.R. dans le minéral. Celui-ci n'est donc pas une florencite pure, comme, d'ailleurs, la plupart des minéraux décrits comme "Florencite" dans la littérature (VLASOV, 1966 ; LEFEBVRE et GASPARRINI, 1980 ; NRIAGU et MOORE, 1984 ; POULIOT et HOF-MANN, 1981 ; MACKIE, 1962 ; BANFIELD *et al.*, 1989).

Des formules structurales peuvent, là encore, être calculées afin de visualiser et chiffrer les différentes substitutions affectant le réseau de cette "florencite" et, bien sûr, contrôler la cohérence de ces analyses. Les minéraux du groupe de la crandallite ont une formule structurale du type :

 $AB_3 (XO_4)_2 (OH,F)_{5-6} (H_2O)_{1-0}$

où :

• A = Ca, Ba, Sr, Th, Pb, TT, Bi,...;

- B = A1, Fe³⁺;
- X = P, Si, As, S (FLEISCHER, 1987).

Pour X = P, ce qui est ici le cas, puisque Si n'est présent qu'en très faible quantité et que S et As n'ont pas été détectés, le cortège de cations observé ne permet d'envisager, parmi les espèces connues, que :

• Florencite ; Grandallite :	$CaAl_{3}(PO_{4})_{2}(OH)_{5}.H_{2}0;$
• Goyazite :	SrAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ .H ₂ 0
• et Gorceixite :	BaAl ₂ (PO ₄)/PO ₂ OH)(OH)

Les calculs menés sur la base de 2P, du fait de l'incertitude sur le nombre d'OH dans la maille, nécessitent, comme pour les rhabdophanes, certaines approximations :

1 - Ti et Si ont été considérés comme appartenant à l'anatase supportant les cristaux et n'ont donc pas été pris en considération.

2 - Le dosage de Ba étant incertain et les quantités dosées faibles, on n'en a pas, non plus, tenu compte bien qu'il soit certainement présent en faible proportion dans le réseau.

3 - Une partie du Fe dosé appartient aussi à l'anatase que l'on ne peut éviter d'explorer à la microsonde ; mais cette proportion est certainement très faible (maximum de : $3 \% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ pour 100 % TiO₂). On a donc considéré que tout le Fe dosé appartenait à la florencite.

							-
P_2O_5	27.21	26.00	24.58	24.00	23.88	26.04	
A1203	27.73	27.08	24.82	24.77	24.87	27.25	
Fe ₂ O ₃	2.39	1.48	2.57	1.71	1.33	1.33	
Ce_2O_3	4.87	6.95	6.15	6.86	8.77	6.69	
La_2O_3	3.04	5.71	3.50	5.34	4.28	3.63	
Nd_2O_3	1.73	2.38	2.56	2.56	3.63	2.67	
Y_2O_3	-	0.11	0.12	0.24	0.10	0.13	
ThO ₂	-	-	-	-	0.16	-	
CaO	5.54	4.43	4.96	4.44	4.45	5.72	
SrO	3.26	2.25	1.66	0.99	0.86	0.46	
Total	75.77	76.39	70.92	70.91	72.33	73.91	
Р	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
A1+3	2.84	2.90	2.81	2.87	2.90	2.91	
Fe+3	0.16	0.10	0.19	0.13	0.10	0.09	
Ce+3	0.15	0.23	0.22	0.25	0.32	0.22	
La+3	0.10	0.19	0.12	0.19	0.16	0.12	
Nd+3	0.05	0.08	0.09	0.09	0.13	0.09	
Y	-	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
$Th+_4$	-	-	-	-	0.00	-	
Ca+2	0.52	0.43	0.51	0.47	0.47	0.56	
Sr+2	0.16	0.12	0.09	0.06	0.05	0.02	
Total	5.98	6.06	6.04	6.07	6.13	6.02	
Charge	21.26	21.62	21.50	21.68	21.87	21.48	
1							

 Tableau 7 : Formules structurales des florencites.

4 - Al pose aussi un problème puisque avec les valeurs trouvées pour Al_2O_3 , le total des cations pour le gîte B (Al, Fe) se trouve toujours être > 3. La seule explication possible est qu'un peu d'alumine amorphe ou de gibb-

site (non détecté au MEB/EDS) devait être mêlée aux amas de cristaux de florencite analysés. On a donc soustrait des valeurs de Al_2O_3 données par l'analyse les quantités nécessaires pour arriver au total théorique de trois cations par maille en site B (soustraction de 1 à 6 % Al_2O_3).

Les résultats finaux de ces calculs sont regroupés dans le tableau 7. Plusieurs remarques peuvent être faites :

1 - La somme des cations en gîte A est sensiblement voisine de 1 (0.98 à 1,14), comme le prévoit la formule théorique, et Ca s'y trouve pratiquement à égalité avec les T.R. (Σ T.R: 0,30 ----- > 0,54), Sr ne jouant qu'un rôle accessoire.

2 - Al^{3+} est partiellement substitué par Fe³⁺ ce qui est très courant dans tous les phosphates.

3 - Comme pour le "rhabdophane calcifère" et pour les mêmes raisons, il existe un déficit de charge cationique par rapport à la charge anionique théorique d'une maille de florencite : (80 + 60H) = 22 charges négatives. On peut imaginer que la compensation de la diminution de charge liée à l'entrée de Ca²⁺, Sr²⁺,... dans le réseau se fasse ici, le milieu étant certainement plus oxydant, par le passage de Ce³⁺ — > Ce⁴⁺ de rayon ionique voisin (BURT, 1989) ; mais cela ne suffit pas et il est donc probable, comme pour le rhabdophane, que des (OH) supplémentaires intègrent le réseau de la florencite. Finalement, la formule structurale moyenne et approchée du minéral de Tapira pourrait s'écrire, en supposant que tout Ce est à l'état Ce³⁺.

(Ca_{0,49},TR_{0,42},Sr_{0,08},...)(Al_{2,87},Fe³⁺0,13)(PO⁴ PO_{3,43}(OH)0,57)(OH)6

Il est difficile, sans étude structurale approfondie, de donner un nom exact à ce minéral qui est chimiquement intermédiaire entre la florencite : T.R.Al₃(PO₄)₂(OH)₆ et la crandallite : CaAl₃(PO₄)₂(OH)₅.H₂0 ou, plus correctement :

CaAl₃(PO₃(O_{0.05}(OH)_{0.5}))₂,(OH)₆ (BLOUNT, 1974).

La crandallite qui, comme la florencite, est une néoformation assez courante dans certaines séries sédimentaires ou altérations de pegmatites et de gîtes divers, présenterait, en effet, deux polymorphes : l'un hexagonal, comme la florencite et de même groupe de symétrie, l'autre est triclinique (COWGILL et HUTCHINSON, 1963, BLOUNT, 1974). Sans étude cristallographique détaillée, il est donc impossible de rapporter notre minéral à l'une ou l'autre espèce ou à une éventuelle solution solide entre les deux espèces (*). Sans préjuger de la place exacte qui pourra lui être donnée et compte tenu de l'importance des T.R. dans le minéral ainsi que du spectre X (incomplet) obtenu, il semble cependant que l'on puisse parler de "florencite calcifère". Signalons que COWGILL et HUTCHINSON (1963) ont déjà décrit un minéral apparemment voisin du nôtre, mais moins riche en T.R.,

comme "crandallite triclinique" et que LEMOS et DA COSTA (1987) ont récemment rencontré, dans un gîte d'Amazonie comparable à celui de Tapira, des phosphates secondaires assez analogues à cette "florencite calcifère". Il convient de signaler enfin, que c'est la crandallite, mais non la florencite, qui était jusqu'ici citée par tous les auteurs comme constituant des minerais de Tapira.

5.3. Commentaires sur l'évolution observée

Les mêmes problèmes que ceux brièvement évoqués pour le stade antérieur se posent encore ici : la paragenèse observée représente-t-elle un état d'équilibre et avec quels fluides ? Quel est l'enchaînement de réactions qui a conduit aux néoformations observées ?... etc. Il est difficile d'y répondre sans informations précises sur la nature des solutions percolant actuellement le profil ainsi que sur le comportement en solution de minéraux peu connus comme le rhabdophane ou la florencite. Cette paragenèse demanderait, d'ailleurs, à être mieux définie que nous n'avons pu le faire. Il n'est pas certain, par exemple, que le *"rhabdophane résiduel"* rencontré à ce stade soit encore du rhabdophane ; on sait en effet que les phosphates de T.R. de cette famille peuvent assez facilement se transformer en monazite (TR)PO₄ (MOONEY, 1950), etc.

6.7

Quelques remarques peuvent cependant être faites :

1 - La disparition de l'apatite et son relais par des phosphates alumineux (1) est un phénomène classiquement observé dans les gîtes de phosphates sédimentaires soumis à une altération ferrallitique (FLICOTEAUX, 1982). L'évolution observée à Tapira dans ce stade final pourrait donc simplement résulter d'une longue hydrolyse des matériaux par les eaux météoriques, sans intervention, comme c'est peut-être le cas dans le stade précédent, de circulations hydrothermales.

2 - Une partie de l'aluminium et du fer contenue à l'origine dans les phlogopites, diopside et magnétite, finit par se retrouver dans les florencites néorfomées ainsi que dans des cutanes ferrugineux. Ces éléments étaient donc mobiles dans les solutions d'altération, de même que, d'ailleurs, mais de façon moins évidente le titane. Ceci demanderait, évidemment, à être expliqué et pose, en particulier pour le titane, le problème du rôle éventuel d'agents complexants dans cette mobilisation (Fluor des apatites ?...).

3 - Une certaine mobilisation des T.R. est également manifeste puisque la néoformation de florencite ne se limite pas à l'emplacement des anciens porteurs : rhabdophane et apatites. Les T.R. (et le strontium) libérés lors de l'hydrolyse de ces minéraux ont certainement pu circuler dans les solutions phosphatées d'altération avant d'être piégés çà et là lors de la précipitation

⁽¹⁾ L'augélite existerait aussi à Tapira (comm. or.) mais nous ne l'avons pas rencontrée dans nos échantillons.

de florencite. Cette mobilisation est cependant limitée puisque c'est encore au sein des "anatases", principal milieu porteur de T.R. dans le stade précédent, qu'a surtout cristallisé la florencite et que se localise donc, encore, à ce stade, l'essentiel du stock en T.R. des matériaux sous forme de rhabdophane résiduel et florencite. Le lien "Titane-Terres Rares", observé depuis le départ, se maintient donc encore à ce stade de l'évolution. Cette liaison, constatée à l'échelle de la plaque mince, se vérifie aussi à l'échelle du gisement, ce qui montre bien son grand degré de généralité à Tapira ; les corrélations (TiO₂-TR₂O₃) et (P₂O₅-TR₂O₃), calculées sur un ensemble de 72 échantillons assez représentatifs de l'ensemble du gisement (1), donnent en effet :

R(Ti-T.R) = +0.75 alors que R(P-TR) = +0.13 seulement (2)

4 - Une dernière observation qui peut être faite concerne les spectres respectifs en T.R. des rhabdophanes et florencites calcifères (tableaux 5 et 7). On note que Ce est toujours dominant dans les florencites alors que c'est parfois La dans les rhabdophanes. On note aussi que le rapport $Y_2O_2/$ TR₂O₃ dosées est plus faible dans les florencites que dans les rhabdophanes (0.010 contre 0.016) et que, par conséquent, la proportion de T.R. lourdes que celles-ci contiennent est, très probablement, plus faible que dans les rhabdophanes. Un certain fractionnement des T.R. s'est donc opéré lors du passage d'un minéral à l'autre. Cette tendance, dans l'altération supergène, à la lixiviation préférentielle des T.R. lourdes et à la concentration du cérium a déjà été mise en évidence par différents auteurs, soit, comme ici, à l'échelle du mlinéral (MEINTZER et MICHELL, 1988 ; KHADEM ALLAH et SOU-BIES, 1990), soit à l'échelle de profils entiers (DUDDY, 1980 ; BONNOT-COURTOIS, 1981 ; SIGOLO et al., 1987 ; BANFIELD et al., 1989 ; FORTIN, 1989). Les raisons en seraient : d'une part, la plus grande stabilité présentée par les complexes de TR lourdes, favorisant l'élimination préférentielle de celles-ci et, d'autre part, la possibilité qu'à seul Ce³⁺ de s'oxyder $(Ce^{3+} - - - > Ce^{4+})$ perdant alors beaucoup de sa mobilité hydrolytique.

6 - CONCLUSION

L'étude pétrographique et minéralogique que nous avons menée sur les matériaux d'altération du gîte de Tapira, bien que limitée aux premiers stades de l'évolution supergène, apporte néammoins certaines informations sur l'itinéraire géochimique des T.R. et, accessoirement, du titane dans les milieux de surface. Les principaux enseignements que l'on peut en tirer sont les suivants :

⁽¹⁾ Quatre sondages de 40 à 50 m ayant traversé les 3 zones : "Ti", "Ti + P" et "P" et échantillonnés tous les 2,50 m environ. Analyses aimablement communiquées par la CVRD. $TR_2O_3 = (La_2O_3 + CeO_2)$.

⁽²⁾ $R = C \alpha f f i cient de corrélation linéaire.$

1 - C'est la perovskite et non l'apatite, contrairement à ce qui a pu être écrit pour ce gîte ou est souvent constaté ailleurs, qui est le principal porteur primaire des T.R. à Tapira.

2 - Dans une tendance générale au maintien ou à l'accroissement du stock en T.R. intial, on constate que ce maintien s'effectue à Tapira, principalement, par le biais du piégeage des T.R. dans des phosphates néoformés qui leur servent de relais vers la surface.

3 - La richesse en calcium des milieux ainsi que leur aluminisation progressive au cours du temps se réflète dans la nature des néoformations successives. A un phosphate de T.R. non alumineux, le "rhabdophane calcifère", engendré dans un premier stade, succède au cours de l'évolution un phosphate de T.R. alumineux assimilable à une florencite très calcique.

4 - Il existe dans l'ensemble du gisement une très nette liaison entre le Titane et les Terres Rares. La raison en est cristallochimique au départ, la perovskite accueillant préférentiellement les T.R. ; elle est physico-chimique ensuite, les anatases pseudomorpohes des perovskites initiales constituant le milieu préférentiel de fixation des phosphates de T.R. néoformés.

5 - Une lixiviation différentielle du cérium et des T.R. lourdes, le premier tendant à se concentrer et les autres à être éliminés, semble se manifester au cours de l'altération. Ce résultat, qui demande à être confirmé par des analyses plus précises, s'accorde avec des observations analogues faites ailleurs au Brésil et dans le monde.

6 - Dans les stades d'évolution étudiés, oxy-hydroxydes de fer et phyllites néoformés jouent un rôle négligeable dans le piégeage des T.R. Il est possible qu'il n'en soit pas de même dans les latossols sommitaux du mégaprofil latéritique de Tapira ; ces minéraux y sont en effet plus abondants, le brassage des matériaux plus important et la durée d'évolution plus longue. Tous ces problèmes, ainsi que le devenir du rhabdophane et de la florencite dans les stades ultérieurs, constituent le thème d'une autre étude actuellement en cours.

REMERCIEMENTS

Nous remercions la direction des Cies "CVRD" et "FOSFERTIL" pour les autorisations de travail qu'elles nous ont accordé et exprimons notre profonde gratitude à tout le personnel de la mine de Tapira, spécialement : AMLILCAR SOUTO JORGE, LUIZ ANTONIO FONSECA DE BARROS, PAULO DE TARSO MACHADO et VANIA, pour la gentillesse de leur accueil et pour leur aide lors des travaux de terrain. Les conseils de F. GIBERT, B. MOINE, F. FONTAN, et J.-P. FORTUNE ont, également, été particulièrement appréciés dans la correction du manuscrit. Ce travail a bénéficié de l'appui financier du "Conselho Nacional de Pesquisa" (CNPq, Brésil) : convention ORSTOM-CNPq, programme latérites.

BIBLIOGRAPHIE

ADERCA B.M., TASSEL Van R., 1971 - Le gisement de Terres Rares de la Karonge (Burundi). Acad. roy. Sci. O.M., Bruxelles, classe Sc. Nat., 28-5, 117 p.

ATKIN D., BASHAM I.R., BOWLES J.F.W., 1983 - Tristramite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group. Miner. Mag., 47, p. 393-396.

BAECKER M.L., 1983 - A mineralizacao de niobio no solo residual lateritico e a petrografia das rochas ultramaficas - alcalinas do domo de Catalao I, Goias. Tese Mestr. Uf. Brasilia, 113 p.

BANFIELD J.F., EGGLETON R.A., 1989 - Apatite replacement and Rare Earth mobilization, fractionation and fixation during weathering. Clays and Clay Miner., 37, 2, 113-127.

BLOUNT A.M., 1974 - The crystal structure of crandallite. Amer. Miner., 59:41-47.

BONNOT-COURTOIS C., 1981 - Géochimie des Terres Rares dans les principaux milieux de formation et de sédimentation des argiles. Thèse doc. état, univ. Paris XI, Orsay, 217 p.

BOWIE S.H.U., HORNE J.E.T., 1953 - Cheralite, a new mineral of the monazite group. Miner. Mag., 30, p. 93-99.

BOWLES J.F.W., MORGAN D.J., 1984 - The composition of rhabdophane. Miner. Mag., 48, p. 146-148.

BURT D.M., 1989 - Compositional and phase relations among Rare Earth element minerals. p. 259-307 *in* : Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements. Reviews in Mineralogy, vol. XXI, 348 p. Mineralogical Society of America.

CARVALHO W.T., 1974 - Recursos minerais do complexo ultramaficoalcalino de Catalao I, GO. An. 28 ° Congr. Bras. Geol., vol. VI, p. 165-184.

CARVALHO W.T., 1974 - Aspectos geologicos e petrograficos do complexo ultramafico-alcalino de Catalao I, GO. An. 28 ° Congr. Bras. Geol., Vol. V, p. 107-123.

C.B.M.M., 1984 - Complexos carbonatiticos do Brasil : geologia. Companhia Brasileira de Métalurgia e Mineracao, Dept. Geol., 44 p.

COWGILL U.M., HUTCHINSON G.E., 1963 - An apparently triclinic dimorph of crandallite from a tropical swamp sediment in El Peten, Guatemala. Amer. Miner., 48 : 1144-1153.

CRUZ F.F., CHENEY T.M., 1976 - Recursos de fosfato no complexo carbonatitico de Tapira, MG. An. 29 ° Congr. Bras. Geoq., vol. I, p. 89-107.

CULLERS R.L., GRAF J.L., 1984 - Rare Earth Elements in igneous rocks of the continental crust : predominantly basic and ultrabasic rocks. In : Rare Earth Element Geochemistry (HENDERSON Ed) ; p. 237-274.

DA COSTA M.L., 1987 - Una contribuicao geoquimica ao desenvolvimento do perfil intemperico de Anitapolis (S.C.) 1° Congr. Bras. Geog., vol. II, p. 17-34.

DAWSON J.B., 1980 - Kimberlites and their xenoliths. Springer Ed., 252 p.

DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMAN J., 1962 - Rock-forming minerals. Vol. V : Non silicates. Longmans Ed., 371 p.

D.N.P.M., 1984 - Geologia do Brasil. M.M.E., Brasilia, 501 p.

DOOLEY J.R., HATHAWAY J.C., 1961 - Two occurrences of thoriumbearing minerals with rhabdophane-like structure. USGS Prof. Paper, 424-C: 339-341.

DUDDY I.R., 1980 - Redistribution and fractionation of Rare Earth and other elements in a weathering profile. Chem. Geol., 30, 363-381.

FISHER F.G., MEYROWITZ R., 1962 - Brockite, a new calcium thorium phosphate from the wet mountains, Colorado. Amer. Miner., 47, p. 1346-1355.

FLEET A.J., 1984 - Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In : Rare Earth Element Geochemistry (HENDERSON Ed.) p. 343-373.

FLEISCHER M., 1962 - New data on rhabdophane group. Amer. Miner., 47, 419-420.

FLEISCHER M., 1987 - Glossary of mineral species. Miner. Rec., Tucson. 227 p.

FLICOTEAUX R., 1982 - Genèse des phosphates alumineux du Sénégal occidental. Etapes et guides de l'altération. Thèse sci. Univ. Aix-Marseille III, France. Mém. sci. géol., Strasbourg, n° 67, 229 p.

FORTIN P., 1989 - Mobilisation, fractionnement et accumulation des Terres Rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du bassin de Curitiba (Brésil). Ecole des mines de Paris, mémoires des sciences de la terre n° 10, 186 p.

GIERTH E., LEONARDOS O.H., BAECKER M.L., 1985 - Some mineralogical characteristics of the main constituents of the unweathered section of the carbonatite complex Catalao I, Goias, Brazil. Contrib. Geol. Petr. Bol. esp. SBG-CBMM. p. 45-48.

GRAMACCIOLI C.M., 1985 - Conoscere i minerali. I radioattivi Inst. Geogr. Agostini, Novara, 96 p.

GRIGOR'EV D.P., 1965 - Ontogeny of minerals. Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem. 250 p.

GROSSI SAD J.H., TORRES N., 1971 - Geologia e recursos minerais do complexo de Tapira, Minas Gerais, Brasil. Doc. Roneo. GEOSOL, Belo Horizonte. 68 p., 38 fig.

HAYWARD P.J., DOERN F.E., CECCHETO E.V., MITCHELL S.L., 1983 - Leaching studies of natural and synthetic titanite, a potential host for wastes from the reprocessing of Canadian nuclear fuel. Can. Miner., 21, p. 611-623.

HEINRICH E.W., 1980 - The geology of carbonatites. R.E. Krieger Publ. Co, New York. 585 p.

HENDERSON P., 1984 - General geochemical properties and abundance of the rare earth elements. In : Rare Earth Element Geochemistry (HENDERSON Ed.); p. 1-32.

HENDERSON P. (Ed.), 1984 - Rare Earth Element Geochemistry. Elsevier, 510 p.

HERRMANN A.G., 1969 - Yttrium and Lanthanides. Abundance in common igneous rock types. In : Hand Book of Geochemistry (WEDEPOHL Ed. 39, 57-71.

HUMPHRIS S.E., 1984 - The mobility of the rare earth elements in the crust. In : Rare Earth Element Geochemistry (HENDERSON Ed.) ; p. 317-342.

KHADEM ALLAH B., SOUBIES F., 1990 - Etude préliminaire des produits d'altération de l'allanite des pegmatites syénitiques de Peixe (Goias, Brésil). Séminaire ORSTOM-UR1G : "Organisation et fonctionnement des altérites et des sols", Bondy.

LEFEBVRE J.J., GASPARRINI C., 1980 - Florencite, an occurrence in the zairian copperbelt. Can. Miner., vol. XVIII, p. 301-311.

LEMOS P.V., DA COSTA M.L., 1987 - Particao dos Terras Raras nos lateritos fosfaticos de Maicuru (PA). 1º Congr. Bras. Geoq., vol. I, p. 83-102.

LINDENMAYER Z.G., 1978 - A chaminé carbonatitica de Tapira e sua mineralizacao a titanio, Fosfato e Niobio. Doc. roneo. Uf. Ba, 37 p.

LINDSAY W.L., VLEK P.L.G., 1977 - Phosphate minerals. *In* : Minerals in soil environments. (DIXON, WEED, Ed.). Soil. Sci. Soc. Amer., Madison (948 p), p. 639-672.

MACKIE D., 1962 - Goyazite and florencite from two African carbonatites. Miner. Mag., vol. XXXIII, p. 281-297.

MARIANO A.N., 1989 - Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. p. 149-176 *in* : "Carbonatites Genesis and Evolution", K. BELL (Ed.). Unwin Hyman, London 618 p.

MEINTZER R.E., MITCHELL R.S., 1988 - The epigene alteration of allanite. Can. Miner., 26, 945-955.

MITCHELL R.H. 1986. Kimberlites : Mineralogy, Geochemistry and Petrology. Plenum, New York.

MITCHELL R.H., REED S.J.B., 1988 - Ion microprobe determination of R.E. elements in perovskite from kimberlites and alnöites. Miner. Mag., vol. LII, p. 331-339.

MOONEY R.C.L., 1950 - X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification. Acta. Cryst., 3, p. 337-340.

MUIR J.J., METSON J.B., BANCROFT G.M., 1984 - 57Fe Mössbauer spectra of perovskite and titanite. Can. Miner., vol. XXII p. 689-694.

MUTO T., MEYROWITZ R., POMMER A.M., MURANO T., 1959 - Ningyoite, a new uranous phosphate mineral from Japan. Amer. Miner., vol. XLIV, p. 633-650.

MYHRA S., SAVAGE D., ATKINSON A., RIVIERE J.C., 1984 -Surface modification of some titanate minerals subjected to hydrothermal chemical attack. Amer. Miner., vol. LXIX, p. 902-909.

NASH P.W., 1984 - Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In : Phosphate Minerals (NRIAGU, MOORE Ed.) ; p. 215-241.

NESBITT H.W., BANCROFT G.M., FYFE W.S., KARKHANIS S.N., NISHIJIMA A., 1981 - Thermodynamic stability and kinetics of perovskite dissolution. Nature, vol. CCLXXXIX, p. 358-362.

NICKEL E.H., Mc ADAM R.C. 1963 - Niobian perovskite from Oka Québec ; a new classification for minerals of the perovskite group. Can. Miner., vol. VII, p. 683-697.

NRIAGU J.O., MOORE P.B., 1984 - Phosphate Minerals. Springer, Ed. 442 p.

POULIOT G., HOFMANN H.J., 1981 - Florencite : a first occurrence in Canada. Can. Miner., vol. XIX, p. 535-540.

ROEDER P.L., 1985 - Electron microprobe analysis of minerals for rare earth elements : use of calculated peak-overlap corrections. Can. Miner., vol. XXIII, p. 263-271.

ROEDER P.L., Mc ARTHUR D., XIN-PEI MA, PALMER G.R., MARIANO A.N., 1987 - Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. Amer. Miner., 72, p. 801-811.

SAWKA W.N., BANFIELD J.F., CHAPPELL B.W., 1986 - A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites. Geoch. Cosm. Acta., 50, 171-175.

SIGOLO J.B., BOULANGE B., MULLER J.P., SCHMITT J.M., 1987 -Distrubuicao de elementos Terras Raras em um perfil de bauxita lateritica sobre rocha alcalina. Macico de Passa Quatro (MG). 1° Congr. Bras. Geoq., vol. I, p. 71-81.

VALARELLI J.V., 1971 - O minério de niobio, titânio e terras raras de Catalao, GO. Tese Livr. Doc., IG. USP, Sao Paulo, 104 p.

VAZ de MELO M.T., 1983 - Depositos minerais associados ao complexo alcalino carbonatitico de Tapira (MG). Doc. roneo. CVRD, 39 p.

VEILLARD P., TARDY Y., 1984 - Thermochemical properties of phosphates. In : Phosphate Minerals (NRIAGU, MOORE Ed.) ; p. 171-198.

VLASOV K.A., 1966 - Geochemistry and mineralogy of rare elements and genetic types of their deposits, vol. II : Mineralogy of Rare elements. Israel Program for Scientific Translations, Jérusalem. 933 p.

WALENTA Von K., 1979 - Chukhrovite (Ce) und Rhabdophan -(Ce) aus der Grube Clara Bei Oberwolfach im mittleren Schwarzwald. Chem. Erde, 38, p. 331-339.



Photo n° 1 : Open-pit de Tapira. De haut en bas des gradins : latossols sommitaux, zone du "titane" puis zone du "titane avec phosphate."



Photo n° 2 : Roche fraîche. Sections d'octaèdres de perovskite et de magnétite sur fond d'apatite. Noter une veinule siliceuse remplissant une fracture, en haut, à droite.



Photo $n^{\circ} 3$: Stade d'évolution final. Les vides laissés par la dissolution de l'apatite sont bien visibles entre les anatases.



Photo n° 4 : Même échantillon que photo n° 3, imprégné de résine. Les magnétites interstitielles (noir) encore en place et leurs produits d'altération (gris sombre) sont bien visibles entre les octaèdres d'anatase. Noter les nombreuses fractures.

Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gîte de Tapira



Photo n° 5 : L.P. Stade initial. Réseau de fractures silicifiées dans perovskite et apatite primaire.



Photo n° 6 : L.P. Stade intermédiaire. Dépôts d'apatite secondaire sur apatite primaire partiellement dissoute.



Photo n° 7 : L.P. Stade intermédiaire. Anatase et apatite. Noter le dépôt d'apatite secondaire dans les joints des grains d'apatite primaire.



Photo n° 8 : L.N. Stade intermédiaire. Anatase dans apatite. Noter l'inclusion d'apatite et la texture microvacuolaire.

Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gîte de Tapira



Photo nº 9 : L.P. Id. photo nº 8. Noter la texture cellulaire de l'anatase.



Photo n° 10 : L.P. Stade intermédiaire. Cristaux de rhabdophane dans une fissure de l'anatase.



Photo n° 11 : L.P. Stade final. Microgéode tapissée de florencite dans une anatase très vacuolaire.



Photo n° 12 : M.E.B. Stade intermédiaire. Fragment d'octaèdre d'anatase. A gauche : face du cristal. Noter l'aspect scoriacé et botryoïdal.

Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gîte de Tapira



Photo n° 13 : M.E.B. Stade intermédiaire. Intérieur d'un "cristal" d'anatase. Texture columnaire.



Photo n° 14 : M.E.B. Stade intermédiaire. Autre aspect interne des anatases : réseau orthogonal, discoïdal.



Photo n° 15 : M.E.B. Stade intermédiaire. Cristaux de "rhabdophane calcifère" sur anatase botryoïdale.



Photo n° 16 : *Id.* n° 15.



Photo n° 17 : Section polies. M.E.B., rétrodiffusion. Stade intermédiaire. Section d'octaèdre d'anatase au sein d'apatite. Les aiguilles de rhabdophane fichées sur les parois des vides sont nettement visibles.



Photo nº 18 : Id. nº 17





Photo n° 19 : Section polie. M.E.B., rétrodiffusion. Stade intermédiaire. Amas de cristaux de rhabdophane dans anatase.



Photo n° 20 : Section polie. M.E.B., rétrodiffusion. Stade final. Anatases fissurées, cimentées par un plasma à oxy-hydroxydes de fer et florencite.

Le comportement des Terres Rares dans les altérites du gîte de Tapira



Photo n° 21 : Section polie. M.E.B., rétrodiffusion. Stade final. Fissure dans anatase. Blanc : rhabdophane ; gris clair : anatase secondaire ; gris : anatase primaire ; gris sombre : florencite.



Photo n° 22 : Cf. photo n° 21 (fort grossissement).



Photo n° 23 : Section polie. M.E.B., rétrodiffusion. Stade final. Epigénisation du rhabdophane (blanc) par la florencite (gris sombre).



Photo n° 24 : M.E.B. Stade final. Cristaux de "florencite calcifère" dans une microgéode. Au premier plan : anatase botryoïdale.