



HAL
open science

Métasomatose sodique et Minéralisations uranifères associées : Exemples du district de Kirovograd-Novoukrainsk (Ukraine), du batholite du Kurupung (Guyana), et du gisement d'Espinharas (Brésil)

Sandrine Cinelu

► **To cite this version:**

Sandrine Cinelu. Métasomatose sodique et Minéralisations uranifères associées : Exemples du district de Kirovograd-Novoukrainsk (Ukraine), du batholite du Kurupung (Guyana), et du gisement d'Espinharas (Brésil). Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10112 . tel-01748473

HAL Id: tel-01748473

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748473v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

FACULTE DES SCIENCES & TECHNIQUES
UFR STMP
(Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés)
Ecole Doctorale RP₂E
(Ressources Procédés Produits Environnement)

Thèse
Présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Géosciences

par **Sandrine CINELU**

**Métasomatose sodique et Minéralisations uranifères
associées : Exemples du district de Kirovograd - Novoukrainsk
(Ukraine), du batholite du Kurupung (Guyana),
et du gisement d'Espinharas (Brésil)**

Soutenue publiquement le 31 Octobre 2008

Membres du Jury

Rapporteurs:

Patrick LEDRU
Maurice PAGEL

Ingénieur géologue, AREVA, Paris (*Président du Jury*)
Professeur, Université de Paris Sud, Paris

Examineurs:

Anne-Sylvie ANDRE-MAYER
Philippe BOULVAIS

Maitre de Conférences, UMR G2R, Nancy
Maitre de Conférences, Geosciences Rennes, Rennes

Invité:

Viacheslav N. GOLUBEV

Chercheur IGEM - RAS, Moscou

Directeurs de thèse:

Michel CUNEY
Olivier VANDERHAEGHE

Directeur de Recherches, CNRS, UMR G2R-CREGU, Nancy
Professeur, UMR G2R, Nancy

Remerciements

Il y a maintenant trois ans que j'ai commencé cette thèse et c'est aujourd'hui l'achèvement d'un travail qui m'a demandé de la rigueur, de la persévérance mais surtout un peu beaucoup d'humour pour affronter chaque moment de la vie.

Je tiens tout d'abord à remercier **AREVA** qui a financé cette thèse et qui m'a permis de commencer depuis mon stage de maîtrise à connaître le monde de la recherche, mais surtout l'uranium. Je remercie ensuite la **Région Guyane** d'avoir été présente tout au long de ma thèse et d'avoir cru en cette petite guyanaise que je suis.

Je me tourne maintenant vers mes deux directeurs de thèse avec qui j'ai eu plaisir à travailler et qui ont su me guider durant ces trois dernières années. Merci **Michel** de m'avoir permis de commencer cette aventure il y a quatre ans maintenant et d'avoir répondu à mes mails même dans les lieux les plus reculés voire perdus de la Russie (merci Internet et les cybercafés). Merci de m'avoir laissé piocher des livres dans cette bibliothèque vivante (*Ahlam, 2007*) et de connaître l'univers de l'uranium et Co. Merci **Olivier** d'avoir partagé avec moi ta connaissance géotectonique mais surtout de m'avoir appris à regarder en 3D (surtout à dessiner en 3D... dur dur) et à ne pas avoir peur de faire un modèle... merci de m'avoir dit après mon premier modèle : « ça y est tu es une tectonicienne ! », ça m'a aidé à persévérer...

Merci à vous deux de m'avoir épaulée durant toutes ces années mais surtout de m'avoir écoutée lorsque j'avais des doutes, des coups de blues ou simplement des coups de g... (Désolée). Merci.

Après mes directeurs de thèse, je tiens à remercier toutes les personnes avec qui j'ai travaillé sur ce sujet qui ne voulait pas dire grand-chose pour moi au début et qui finalement aura demandé les compétences de beaucoup. Merci :

- à **Philippe**, qui m'a permis de connaître Rennes et les manip' où on reste debout pendant des heures et des heures... Merci pour tes sourires, tes conseils et tes blagues.
- à **Chinh**, de m'avoir aidé pour le zirconium et merci pour les discussions devant l'ascenseur du 5^{ème} entre autre sur le pourquoi est-ce que la couverture des avions imite « les écailles » de requins ?
- à **Mr Marc** d'avoir toujours été présent même quand il a « quitté » le labo ; merci pour les discussions et les encouragements... et les derniers plots du Guyana !
- à **Claude** Caillat et **Luminita** Grancea pour leurs discussions lors des différentes réunions.
- aux Ukrainiens (**Alexander(s)**...) de nous avoir permis d'avoir des échantillons, de visiter des mines, mais surtout leur pays (merci à Igor pour la visite guidée de Kiev)
- aux Brésiliens mais surtout **Mozart** de nous avoir permis de voir les albitites déformées de Lagoa Real mais surtout de pouvoir dire « todo bem ».
- à **Pierre** Barbey et **Stéphanie** Duchêne pour leur aide,
- à **Denis** et **Michel** de la sonde ionique, à **Thérèse** du raman, à **Marie-Christine**, à **Karine** et **Cédric** les nouveaux PCRs,

- à **Alain** (dit l'Alain, maitre du MEB), à **Sandrine** et **Johann** (maitres de la SX) pour les longues journées de sonde...

Des liens se sont alors tissés tout au long de ces années...

Je remercie **Patrick** (monsieur fourniture, monsieur blague, monsieur dépannage) pour ces moments inoubliables de « non, vous avez fait un mauvais numéro », de « croissants et jus d'orange pour le petit déjeuner », mais aussi de « tu verras ça ira mieux demain »... Merci à cet ami...

Merci à **Roland** (monsieur ordinateur futur retraité) de m'avoir appris à combattre un virus... « On l'a eu ! », mais surtout merci pour tes rires...

Il y a aussi **Christian** (monsieur Corel) toujours dans son labyrinthe de bureau avec qui j'ai partagé quelques pas de danse...

Je n'oublierai pas **Marie-Odile** et **Laurence** qui ont su partager des sourires... Désolée pour « Et moi je n'ai pas de courriers ? » du quotidien ; il y a aussi Mr **Schuhmacher** (Schumi pour les intimes)...

Merci à **Mark** et **Steph** (surtout Steph) pour les bons petits chocolats noirs de Côte d'Or semés pour moi dans tout le bureau et rapportés spécialement de Belgique.

Sinon, je tiens à dire merci à tous les thésards, anciens comme nouveaux (**Luc** le premier de la série des nouveaux docteurs, **JJ**, **Merca**, **Isa**, **Antonin**, **Olivier**, **Foxy**, **Christophe**, ...), qui ont su mettre de la vie dans ce labo et à qui je ne souhaite que de la réussite dans le futur. Mais surtout bon courage à tous ceux qui comme moi sont dans la même galère... Merci à **Ambrose** de m'avoir dit qu'il pensait que j'étais en vacances alors que j'étais en pleine rédaction...

Maintenant, je vais remercier des personnes avec qui j'ai partagé « autre chose » comme **Judith** et ses salades, **Jérôme** barbecue-man, **Cécile** et ses gâteaux au chocolat, **Régine** (merci pour ton cours sur le microscope et pour tes aides), **Marie-Camille** pour ses petits gâteaux à l'anis, **Laurent** et ses bons petits plats, **Alain** le jeune retraité, **Ahlam** une grande sœur avec qui j'ai partagé mon bureau pendant des années, **Jess** l'italienne, **Erwan** El vicomte, **Ju** la mangeuse de paella, **Greg** le nigérien et maintenant le canadien, **Jean** le petit nouveau (il paraît qu'il chante !?!), **Cédric** et ses andouillettes, **Rémy** l'australien, **Manu** (tarte nutella mirabelle... pas bien !! nan pas bien !), **Anne-Sylvie** (une grande sœur) et ses délicieuses tartes à la mirabelle (des authentiques !!!! miam). J'aurais pu être longue et écrire plein de choses comme les fous rires que j'ai eus grâce ou à cause de vous, mais je vais simplement vous dire Merci.

J'aurais pu m'arrêter ici mais j'aurais oublié les personnes qui comptent le plus pour moi et à qui je tiens tout spécialement à dire un grand Merci.

Merci à **Sylvie** (qui a bien voulu lire ma thèse) et à **Jean-Claude** (pour ses conseils...), mes parents adoptifs, qui ont été là chaque jour. Merci de m'avoir accueillie dans votre famille et de m'avoir écoutée pendant des heures. Merci de m'avoir permis de découvrir des coins et recoins magnifiques de la France comme à Changey où il fait toujours beau... mais aussi simplement des personnes à aimer.

Merci à **Séverine** d'avoir été là et d'avoir parfois subi des répétitions de congrès, ou de réunion, sur « ma métasomatose sodique »... Merci de ne pas avoir jeté mes cailloux qui prennent la poussière ;)

Merci à **mes parents** (qui ont lu une partie de ma thèse)... et oui si loin, mais si près dans mon cœur... Je me suis envolée un jour du mois de septembre de l'année 2000 vers un avenir dont personne ne se doute de la fin, mais pourtant vous m'avez laissé partir avec pour seul filet un numéro à appeler, le vôtre. Vous avez été là chaque jour que Dieu a fait, dans les meilleurs moments comme dans les pires... Mais vous avez été là à n'importe quel moment de ma vie... Au début, c'était un appel par jour et aujourd'hui, c'est un appel par semaine. Mais rien n'a changé entre nous si ce n'est que je vous parle encore plus de Géologie et de cailloux qu'avant... Je ne sais quoi vous dire si ce n'est que j'espère que vous êtes heureux de m'avoir laissé m'envoler, que vous êtes fiers de ce que je suis devenue... et ... que je vous aime.

J'allais l'oublier, mais comme aurais-je pu... Celui qui m'a montré tous les logiciels de travail (Illustrator, Photoshop...) mais surtout celui qui m'a fait découvrir une passion pour la photo... Comment aurais-je pu l'oublier celui qui a été là dans tous les moments que l'on ne partage qu'avec une seule personne. Désolée pour mes énervements et mes doutes... Merci de m'avoir soutenue dans mon travail... Merci simplement d'avoir été là. Merci **Olivier**.

Désolée de ne pas avoir pu citer tout le monde... la liste aurait été longue... Mais je tiens à tous vous remercier pour votre soutien, pour vos sourires, pour votre écoute, pour vos amitiés, durant toutes ces années...

Une pensée pour tous ceux qui sont partis...

Résumé :

Les gisements uranifères Protérozoïques du batholite du Kurupung (2041 ± 29 Ma) situés au Nord-Ouest du Guyana et du district de Kirovograd - Novoukrainsk (granite de Novoukrainsk daté à 2047 ± 19 Ma) situés en Ukraine sont des occurrences où la minéralisation (présente sous la forme d'uraninite, pechblende, oxyde de U-Ti) est associée à une métasomatose sodique. Elles semblent appartenir à un événement métallogénique Paléoproterozoïque majeur nouvellement caractérisé dans le cadre de ce travail, et auquel appartiendraient aussi des minéralisations similaires du Sud marocain et de Lagoa Real au Brésil. Le gisement d'Espinharas situé au Brésil, associé aussi à une métasomatose sodique, présente une minéralisation uranifère principalement visible sous la forme de cristaux de coffinite, d'oxyde d'uranium et d'uranothorite. Cette altération hydrothermale se développe selon différents stades : (i) une albitisation avec remplacement isomorphe de l'orthose et du plagioclase par de l'albite puis une dissolution complète du quartz de la roche ; (ii) une cristallisation d'albite automorphe dans les cavités laissées par le quartz suivie par (iii) une cristallisation de minéraux calciques (calcite, épidote, pyroxène), de minéraux d'uranium (uraninite et/ou pechblende et/ou brannerite et/ou oxyde de U-Ti selon les gisements), de zircons hydrothermaux, de chlorite, et parfois de quartz secondaire. Les études isotopiques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ compris entre 2,2 et 2,9 ‰ pour les albitites d'Ukraine et $\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ compris entre 2,8 et 5,3 ‰ pour des albitites du Guyana) et microthermométriques ($T_h > 350^\circ\text{C}$) ont permis de montrer que le fluide hydrothermal responsable de cette altération hydrothermale et de la minéralisation est peu salé et d'origine superficielle. Le fluide hydrothermal est de plus sous-saturé en silice mais sursaturé en Na, U et Zr.

Abstract:

The Proterozoic uranium ore deposits of Kurupung batholith (2041 ± 29 Ma, North-West of Guyana) and of Kirovograd - Novoukrainsk (granite dated at 2047 ± 19 Ma, Ukraine) are two occurrences where the mineralization (occurring as uraninite, pitchblende, U-Ti oxide) is associated to sodium metasomatism. These occurrences and also the similar mineralizations of South Morocco and of Lagoa Real (Brazil) seem to belong to a major Paleoproterozoic metallogenic event characterized in this study. The uranium ore deposit of Espinharas (Brazil) is also associated to a sodium mineralization and presents a uranium mineralization mainly occurring as coffinite crystals, uranium oxide and uranothorite.

This hydrothermal alteration has different stages: (i) albitization with an isomorphic replacement of orthoclase and plagioclase by albite, following by a complete dissolution of the quartz; (ii) crystallization of euhedral albite in cavities left by quartz leaching, following by (iii) the crystallization of calcic minerals (calcite, epidote, pyroxene), uranium minerals (uraninite and/or pitchblende and/or brannerite and/or U-Ti oxide according the ore deposits), hydrothermal zircons, chlorite, and sometimes secondary quartz. The isotopic study ($\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ between 2.2 and 2.9 ‰ for Ukraine albitites; $\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ are between 2.8 and 5.3 ‰ for Guyana albitites) and the microthermometric study ($T_h > 350^\circ\text{C}$) have permit to show that the hydrothermal fluid responsible of this hydrothermal alteration and the mineralization is a surface derived fluid with a less salinity. The hydrothermal fluid is silica under-saturated but over-saturated in Na, U and Zr.

Table des matières

Remerciements	3
Résumé	7
Table des matières	9
Liste des Figures et Tableaux	13
INTRODUCTION	19
Introduction générale	21
1.1. La métasomatose sodique et ses caractéristiques	21
1.2. La métasomatose sodique et les minéralisations uranifères	22
1.3. Objectifs de la thèse	26
Références	28
PREMIERE PARTIE : Méthodologie	35
1. Etudes pétrographiques des échantillons	37
1.1. Microscopie optique	37
1.2. Microscope électronique à balayage (M.E.B)	37
1.3. Microsonde électronique	37
1.4. Spectrométrie de masse à source de plasma inductif (ICP-MS) et l'ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique)	38
1.5. Etude géochimique et les principaux diagrammes utilisés	38
2. Etudes des inclusions fluides	39
2.1. Etude microthermométrie	39
2.2. La spectrométrie Raman	40
3. Etude isotopique	41
3.1. Datation par la méthode K-Ar	42
3.2. Datation par la méthode U-Pb	44
3.3. Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone	45
Références	48
DEUXIEME PARTIE : Métasomatose sodique et minéralisations uranifères dans le bouclier Ukrainien : exemple du district de Kirovograd - Novoukrainsk	49
Sodium metasomatism in the Michurinka uranium ore deposit of the Kirovograd - Novoukrainsk district	51
1. Introduction	53
2. Geological context	53

3. Analytical techniques	58
4. Petrography and geochemistry of the Kirovograd - Novoukrainsk granite -gneiss complex.....	60
4.1. The Kirovograd granites.....	60
4.2. The Novoukrainsk plutonic complex	64
5. Petrography and geochemistry of altered - mineralized rocks	66
5.1. The non albitized episyenites	68
5.2. The albitized episyenites	70
5.3. Fluid inclusions	85
5.4. Stable isotopes.....	85
5.5. The uranium mineralization	86
5.6. U-Pb geochronology of zircon from the Novoukrainsk granites	90
6. Discussion	92
6.1. Geodynamic context of sodium mineralization and uranium mineralization.....	92
6.2. Uranium source	94
6.3. P-T-X conditions of sodium metasomatism	95
6.4. Ore deposit model	97
7. Conclusion.....	98
References	99

“Charnockitization” of Novoukrainsk granitoidic complex.....	102
1. Introduction	104
2. Geological setting.....	105
3. Analytical techniques	106
4. Field relations and petrographic features of Novoukrainsk granites.....	107
4.1. Map scale geometry of the Novoukrainsk plutonic complex	107
4.2. Petrographic features of Novoukrainsk granites	107
4.3. Geochemistry of Novoukrainsk granites	111
5. Hydrothermal fluid.....	113
6. Discussion and conclusion	114
6.1. Mass transfert during granulitization.....	114
6.2. Conditions of the granulitization process	115
6.3. Granulitization and U leaching.....	116
6.4. Conclusion.....	116
References	117

TROISIEME PARTIE : Métasomatose sodique et minéralisations uranifères du Bouclier Guyanais : exemple du Batholite du Kurupung 119

Exceptional Zr – U mineralization in albitized rocks of the Kurupung batholith (Guyana)	121
1. Introduction	123
2. Geological context.....	123
3. Analytical techniques	126

4. Petrological and geochemical characteristics of the Kurupung batholith	127
5. Petrographic characteristics of the altered granites	134
5.1. Types and distribution of the alteration.....	134
5.2. Geochemical characteristics of the altered zones	139
5.3. The Zr - U mineralization.....	145
5.4. Mineralogical paragenesis	152
5.5. Fluid inclusions	152
5.6. Stable isotopes	153
5.7. Ages of batholith and mineralizations	154
6. Discussion	159
6.1. Geodynamic setting and magmatic fractionation	159
6.2. Possible uranium sources	159
6.3. P-T-X conditions of alteration.....	160
6.4. Zr mobility in hydrothermal fluids	161
6.5. Metallogenic model.....	163
7. Conclusion.....	164
Acknowledgments	166
References	166
8. Données complémentaires.....	170
8.1. Datations U-Pb des zircons hydrothermaux	170
QUATRIEME PARTIE : Le gisement d'Espinharas	173
1. Introduction	175
2. Pétrographie des granitoïdes d'Espinharas et impact de la métasomatose sodique	176
2.1. Pétrographique des granitoïdes d'Espinharas.....	176
2.2. Caractéristiques de la métasomatose sodique.....	178
2.3. Minéralisation uranifère	178
3. Conclusion.....	179
References	180
INTERPRETATIONS ET DISCUSSIONS	181
1. Mobilité du zirconium sur les exemples du batholite du Kurupung, du district de Kirovograd - Novoukrainsk et du site de Rio Espinharas.....	183
1.1. Mobilité du zirconium dans le milieu naturel.....	183
1.2. Bilan des connaissances actuelles sur les caractéristiques physico-chimiques du zirconium et de ses composés solides	185
1.3. Etude comparative du zircon et de la coffinite.....	193
1.4. Modèle et perspectives	193
References	195

2. Modèle métallogénique de genèse des minéralisations uranifères et zirconifères associées à la métasomatose sodique.....	197
2.1. 2.0 Ga : un épisode clef de l'évolution crustale et de la genèse de gisement d'uranium à l'échelle de la Terre.....	197
2.2. Modèle géodynamique associée à la genèse des minéralisations uranifères et zirconifères associées à la métasomatose sodique	198
2.3. L'altération hydrothermale.....	200
3. Conclusion.....	202
Références	204

ANNEXES..... 205

Annexe 1. Standards et conditions d'analyse pour les différents programmes utilisés à la microsonde électronique SX 100 et SX 50	207
1. Programme Silicates + Fluor (SX 100).....	207
2. Programme Zircons (SX 100)	207
3. Programme Monazites + Fe (SX 100).....	208
4. Programme Oxydes d'uranium + Cu (SX 50).....	209
Annexe 2. Données complémentaires de la synthèse sur le zirconium	210

Liste des Figures et Tableaux

Introduction générale

Figure 1. Planisphère présentant différentes occurrences uranifères associées à la métasomatose sodique	25
---	----

Première partie : Méthodologie

Figure I - 1. Diagramme Q vs P (<i>Debon et Le Fort, 1983 et 1988</i>)	39
Figure I - 2. Protocole de séparation des minéraux au bromoforme	42
Figure I - 3. Schéma de désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar et en ^{40}Ca . c.e = capture électronique (<i>Harrison et McDougall, 1982 ; Roth et al., 1985</i>).....	42
Figure I - 4. Constantes utilisées pour le calcul des âges K-Ar. (<i>Roth et al., 1985</i>).....	44
Figure I - 5. Ligne des silicates	46

Deuxième partie : Métasomatose sodique et minéralisations uranifères dans le bouclier Ukrainien : exemple du district de Kirovograd - Novoukrainsk

Figure II - 1. The position of the cratonic Sarmatia craton in relation to the Fennoscandia and Volgo-Uralia cratons. Inserted in, the detailed map of crustal domains composing Sarmatia. The ages of the main geological domains are: Sevsk-Ingulets (2.1 Gy), Sumy-Dniepr, Oskol-Azov (3.3 - 2.6 Gy) and Voronezh (2.1 - 2.0 Gy). The rapakivis granites are in black.	54
Figure II - 2a. The Sevsk-Ingulets block and the major suture zones: Bol'shoi - Krivoi Rog (at the East).....	54
Figure II - 2b. Kirovograd geological map (modified from the Kirovograd geological map at scale 1: 50 000).....	55
Figure II - 3. Geological map of Michurinka ore deposit (modified form <i>Shcherbak and Bobrov (2005)</i>).....	57
Figure II - 4. A-B cross section of Michurinka map (form <i>Shcherbak and Bobrov (2005)</i>).....	57
Figure II - 5. A vs. B diagram of Kirovograd - Novoukrainsk samples.....	61
Figure II - 6. Photographs of Kirovograd - Novoukrainsk granites	62
Figure II - 7. Q vs P diagram of Kirovograd - Novoukrainsk granitoids (<i>Debon and Le Fort, 1983, 1988</i>).....	64
Figure II - 8. Kapustjanka and Voinovka quarries	65
Figure II - 9. Geological map of the Michurinka ore deposit at depth of 280 m (scale 1 : 1000).....	67
Figure II - 10. Rare Earth Elements spectra of the Kirovograd - Novoukrainsk granitoids.....	69
Figure II - 11. Photos of Kirovograd albitites	70
Figure II - 12. Microphotographs of Kirovograd albitites	73

Figure II - 13. Microphotographs of Kirovograd albites	76
Figure II - 14. Albite crystals of KVG-07-06 sample (CL and LTP photos)	76
Figure II - 15. Nomenclatures of chlorite crystals from the Kirovograd albitites (<i>Hey, 1954</i>)	77
Figure II - 16. Al (IV) vs. Al (VI) diagram of chlorite from Kirovograd albitites	78
Figure II - 17. Fluid inclusions in albite neofomed crystals (KVG-07-06 sample)	85
Figure II - 18. Different forms of uranium mineralization	88
Figure II - 19. U vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks	88
Figure II - 20. La vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks	89
Figure II - 21. Zr vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks	89
Figure II - 22. SEM microphotographs (BSE mode) of magmatic (Novo 1, 2 et 4 samples) and hydrothermal (KVG-07-06 sample) zircon crystals analyzed with the ion microprobe. Analytical spots are well visible.	91
Figure II - 23. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ diagram of Novoukrainsk magmatic zircons.	91
Figure II - 24. U-Pb isotopic compositions of zircons from ion microprobe analyses used in the Concordia diagram for Novoukrainsk magmatic zircons (Figure II - 23).....	92
Figure II - 25. ^{40}Ar - ^{39}Ar datation of muscovite of host rocks of Krivoi Rog mineralization (<i>by Paul Alexander</i>)	93
Figure II - 26. $\text{Log}(a_{\text{K}^+} / a_{\text{Na}^+})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from <i>Johnson et al., 1992; SUPCRT92</i>) (by Richard L.)... 97	97
Figure II - 27. Diag 1. $\text{Log}(a_{\text{SiO}_2(\text{aq})})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from <i>Johnson et al., 1992; SUPCRT92</i>) (by Richard L.)	97
Figure II - 28. The Sevsk-Ingulets block and the major suture zones: Bol'shoi - Krivoi Rog (at the East).....	105
Figure II - 29. Photos of Novoukrainsk granites (to the field into the microscope).....	108
Figure II - 30. REE spectra of Novoukrainsk granitoids (Chondrites C.I normalization).....	111
Figure II - 31. Two types of fluid inclusions: (i) carbonic fluid inclusions in garnet (photos a and b: KVG-07-18 sample) and (ii) nitrogenous fluid inclusions in quartz (photos c: KVG-07-18 sample and d: KVG-07-19 sample).....	113
Figure II - 32. Geothermobarometry data (from winTWQ 2.3 version (<i>Berman, 2007</i>)) coupled with trends of fluid inclusions isochors (from <i>Thierry et al., 1994 ; Soave, 1972 ; Holloway, 1997 ; Flowers, 1979</i>)	114
Table II - 1. Location of Kirovograd - Novoukrainsk samples	59
Table II - 2. Chemical analyses of whole rocks and trace elements of Kirovograd-Novoukrainsk district.....	63
Table II - 3. Geochemical analyses of chlorite crystals from altered samples of the Kirovograd albitites	77
Table II - 4. Chemical analyses of some minerals.....	84
Table II - 5. Stable isotope analyses of Kirovograd - Novoukrainsk samples (<i>by Philippe Boulvais</i>).. 86	86
Table II - 6. Location of Kirovograd - Novoukrainsk samples	106
Table II - 7. Chemical analyses of main minerals constituting Novoukrainsk granites	110
Table II - 8. Chemical analyses of whole rocks and trace elements of Novoukrainsk plutonic complex	112

Troisième partie : Métasomatose sodique et minéralisations uranifères du Bouclier Guyanais : exemple du Batholite du Kurupung

Figure III - 1. Geodynamic history reconstitution of the Proterozoic supercontinent.....	124
Figure III - 2. Geological maps of Western Guyana and of the Kurupung batholith with the indication of the main mineralized zones.....	125
Figure III - 3. Q vs. P diagram of Kurupung plutonic rocks (<i>Debon and Le Fort, 1983, 1988</i>).....	130
Figure III - 4. REE spectra patterns of Kurupung plutonic rocks (Chondrites CI normalization)	130
Figure III - 5. Geological map of Kurupung plutonic complex superposed to the radioactivity map.	134
Figure III - 6. Nomenclatures of Kurupung batholith chlorites (<i>Hey, 1954</i>).....	137
Figure III - 7. Al (IV) vs. Al (VI) diagram of Kurupung batholith chlorites.....	137
Figure III - 8. Hydrothermal alteration.....	138
Figure III - 9. Q vs. P diagram of the samples of the Kurupung batholith.....	139
Figure III - 10. REE spectra patterns of Kurupung altered rocks (Chondrites CI normalization).....	143
Figure III - 11. Y/Ho vs. Zr/Hf diagram of the Kurupung batholith samples (<i>Bau, 1996</i>)	144
Figure III - 12. Microphotographs of the zirconium mineralization	146
Figure III - 13. Uranium mineralization	148
Figure III - 14. U vs. Zr diagram of Kurupung batholith samples	148
Figure III - 15. Fluid inclusions in quartz vein (Guya-5 sample).....	153
Figure III - 16. Magmatic zircons photos of 6680-2 and 6681-5 samples,	155
Figure III - 17. Concordia diagram $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ for the magmatic zircons from two units of the Kurupung batholith complex (6680-2 in red and 6681-5 in black).....	156
Figure III - 18. Pitchblende massive spherulitic aggregates photos of 8189 sample	157
Figure III - 19. Concordia diagram $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ for pitchblende of an albitized rock of the Kurupung batholith complex (sample 8189).....	158
Figure III - 20. REE spectra of pitchblende for uranium mineralization of Kurupung batholith.....	158
Figure III - 21. Log ($a_{\text{K}^+} / a_{\text{Na}^+}$) vs. T (°C) (from <i>Johnson et al., 1992; SUPCRT92</i>).....	163
Figure III - 22. Diag 1. Log ($a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$) vs. T (°C) (from <i>Johnson et al., 1992; SUPCRT92</i>).....	163
Figure III - 23. Hydrothermal fluid circulation model	164
Figure III - 24. Points d'analyse faits à la sonde ionique CAMECA IMS 1270 sur les zircons hydrothermaux (échantillons Guya-10, Guya-11 et 7005-4).....	171
Table III - 1. Whole rock geochemical analyses of plutonic rocks of the Kurupung batholith.....	133
Table III - 2. Geochemical analyses of chlorites of altered samples of the Kurupung batholith	136
Table III - 3. Major elements geochemical analyses of altered granites of the Kurupung batholith...	140
Table III - 4. Trace elements geochemical analyses of altered granites of the Kurupung batholith ...	142
Table III - 5. Selected microprobe analyses of uranium and zirconium minerals.....	151
Table III - 6. Stable isotope compositions of whole rocks and mineral separates from the Kurupung batholith.....	154
Table III - 7. Data of the zircons analyses.....	155
Table III - 8. K-Ar data of K-feldspars of Kurupung granites (6680-2 and 6681-5 samples).....	156
Table III - 9. Data of the pitchblende analyses.....	157

Quatrième partie : Le gisement d'Espinharas

Figure IV - 1. Localisation du gisement d'Espinharas (<i>Bizzi et al., 2003</i>).....	175
Figure IV - 2. Nature et lieu de prélèvement des échantillons étudiés du site d'Espinharas.....	176
Figure IV - 3. Echantillon ESP-07-03 : exemple d'échantillon présentant des vacuoles.....	176
Figure IV - 4. Planche photo présentant différents minéraux constituant les granitoïdes d'Espinharas	177
Figure IV - 5. Minéralisation uranifère	179

Interprétations et discussions

Figure V - 1. Diagramme présentant la solubilité du zircon dans les liquides silicatés	183
Figure V - 2. Données thermodynamiques pour ZrO_2 et $ZrSiO_4$ (<i>Korzhinskaya, 1999</i>)	187
Figure V - 3. Energie libre de formation de Gibbs de différentes espèces chimiques	187
Figure V - 4. Diagramme de phase Zr-O ₂ calculé à hautes températures.....	188
Figure V - 5. Le diagramme de phase ZrO ₂ -SiO ₂ pour des températures allant de 400° à 2800°C ...	189
Figure V - 6. Le diagramme de phase ZrO ₂ -SiO ₂ pour des températures supérieures à 1500°C	189
Figure V - 7. Distribution des produits d'hydrolyse dans une solution à l'équilibre avec la baddeleyite à 25°C (<i>Aja et al. 1995</i>).....	190
Figure V - 8. Diagramme de distribution des produits d'hydrolyse à I = 1m et 25°C	191
Figure V - 9. Diagrammes construits pour Zr^{4+} par Aja et al. (1995)	192
Figure V - 10. Diagramme des espèces en équilibre avec la silice amorphe à 25°C de Stumm et Morgan (<i>1970</i>).....	193
Figure V - 11. Carte reconstituant la position des continents lors de la formation du supercontinent Nuna avec la position des districts présentant de la métasomatose alcaline datés vers 2.05 Ga (modifiée d'après <i>Zhao et al., 2002</i>).	198
Figure V - 12. Modèle métallogénique : contexte tectonique de la mise en place	200
Figure V - 13. Diagramme Q vs. P des échantillons du batholite du Kurupung (carrés noirs : roches plutoniques, ronds noirs : roches altérées, flèches noires : évolution hydrothermale) et du district de Kirovograd-Novoukrainsk (carrés et triangles gris : roches plutoniques, ronds gris : épisyénites, losanges gris : albitites, flèches grises : évolution hydrothermale)	201

Annexes

Fig. 1. Tableau présentant les différentes températures de transition de phase connues dans la littérature pour le ZrO_2 issu de la publication de Wang et al. (<i>2004</i>).....	210
--	-----

INTRODUCTION

Introduction générale

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire G2R-CREGU et la société AREVA dans la continuité des études des concepts de mise en place des gisements uranifères. Elle concerne spécifiquement les processus de métasomatose sodique affectant des ensembles métamorphiques et plutoniques le long de structures pouvant atteindre une extension de plusieurs dizaines de kilomètres et associés à des minéralisations uranifères. Ce type de minéralisation peut représenter des ressources en uranium très importantes. Il est donc intéressant de définir les paramètres contrôlant la genèse de ce type de gisement afin de proposer un modèle général de mise en place d'une minéralisation uranifère associée à la métasomatose sodique.

Par définition, la « métasomatose » est un processus de transformation chimique d'une roche à l'état solide (« processus de modification de la composition chimique globale des roches originelles » (*Foucault et Raoult, 2001*)). Cette transformation est associée à la circulation d'un fluide qui interagit avec la roche et qui permet le transfert d'éléments (apport et départ) dans le système. Les roches transformées par cette altération hydrothermale sont nommées « **métasomatites** ».

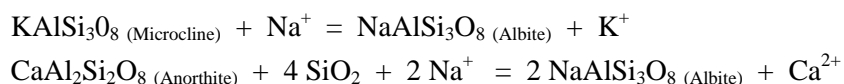
La « **métasomatose sodique** », processus étudié dans cette thèse, est donc un processus d'altération hydrothermale qui permet l'introduction de sodium par le fluide dans des conditions T - P - X (température, pression, composition) variables selon le contexte géologique.

« L'**albitisation** » est une métasomatose sodique conduisant à la formation « d'**albitites** » par introduction de sodium dans la roche initiale. Il ne faut pas confondre ces roches hydrothermales, résultant d'une réaction entre un fluide et une roche, avec les roches magmatiques, appelées par certains auteurs « albitites », qui sont issues d'un fractionnement extrême d'un magma métalumineux ou peralcalin riche en fluor, élément dont la présence élargit le domaine de stabilité du quartz et déplace l'eutectique du système vers le pôle albite dans le système Quartz - Feldspath potassique - Albite (*Manning, 1981*).

1.1. La métasomatose sodique et ses caractéristiques

La métasomatose sodique a été définie comme étant l'expression de deux phénomènes (*Cathelineau, 1986*) :

(i) la transformation chimique des feldspaths K et Na - Ca en albite par simple échange entre K^+ - Ca^{2+} et Na^+ , sans modification de la structure interne du minéral tel que :



(ii) la néoformation de cristaux d'albite pure dans les cavités laissées par la dissolution du quartz. Lorsque les cavités ne sont pas totalement colmatées par l'albite, d'autres minéraux peuvent s'y

déposer ensuite. La précipitation de minéraux calciques (tels que les carbonates, pyroxènes, grenats, épidotes...) est souvent observée.

Remarque : Lorsque qu'il y a dissolution du quartz, les roches formées sont appelées « épiisyénites ». Le terme « épiisyénite » définit alors une roche résultant du métasomatisme d'un granite par des solutions aqueuses de hautes températures (*Leroy, 1978*). Dans ces roches, le quartz est dissout, les feldspaths et biotites sont partiellement transformés.

Les différentes études faites sur la métasomatose sodique montrent un gain ou une perte pour de nombreux éléments lors de cette altération :

- Baker (*1985*), lors de l'étude du granite Protérozoïque de Svecokarelian Bastfallshöjden (W. Bergslagen, Suède), a montré que les teneurs en Na, Si, Mg, Ni, Zn et Ga augmentent dans les roches albitisées. Cependant, il existe une perte en certains éléments tels que : Fe, Mn, K, Sc, Rb, Cs, Ba, Pb, U, P, F alors que d'autres sont immobiles (Ti, Al, P et Y).
- Maruéjol (*1989*), pour les albitites de Lagoa Real, montre un gain en Na, Ca, Fe, Sr, U, Zr et Nb mais une perte en Si, Ba et Rb. Th, Y et REE sont constants. Ces variations seraient dues à l'albitisation des feldspaths, la néoformation d'albite, l'altération d'amphibole en pyroxène et grenat, et à la néoformation de phases calciques lors de la métasomatose sodique et calcique des granites de Lagoa Real.
- Petersson et Eliasson (*1997*), pour le granite de Bohus (Suède), montrent que la teneur en Si des roches ayant subi la métasomatose sodique diminue alors que celles en Na, HREE ± Y, Li, Rb et Sr augmentent. Ti, Zr, Ba, LREE, Th, U sont immobiles.
- Hecht et al. (*1999*) proposent pour les albitites du Massif de Hercynien de Bohême (Tchéquie) un gain en Na (par albitisation des feldspaths) et en HREE, Y, Sr, U, Eu ; pour une perte en Si (par dissolution du quartz) et en Ca, K, Ba, Cs, Pb et Rb (par albitisation des feldspaths), et en LREE, Pb, Mo, As, Cu ; associées à une immobilité en Zr, Hf, Th, Ti.
- Polito et al. (*2007*) pour les albitites de Valhalla (Australie), montrent une augmentation des teneurs en Na, Ca, U, V, Zr, P, Sr, F et Y et pour une perte en K, Ba, Rb et Si. Ces variations sont dues à la « destruction » du feldspath K et de la muscovite, et à la formation d'albite et de riebeckite.

D'après ces exemples, la métasomatose sodique est donc associée à une perte en Si, K, LREE et à un gain en Na, Ca, HREE.

1.2. La métasomatose sodique et les minéralisations uranifères

La métasomatose sodique opère dans un grand nombre d'environnements géologiques à travers le monde, depuis les domaines sédimentaires jusqu'aux complexes plutoniques (*Smellie and Laurikko, 1984*), en passant par les domaines métamorphiques (Mistamisk (*Kish and Cuney, 1981*), Monts Otish (*Ruhlmann et al., 1986 ; Smirnov, 1977 ; Polito et al., 2007*). Dans certains cas, ce processus d'altération hydrothermale est associé aux processus de formation des gisements métalliques et plus particulièrement à la mise en place de minéralisations uranifères.

Les quelques exemples développés ci-après présentent cette association entre métasomatose sodique et minéralisation uranifère.

a. Les grandes occurrences : exemple du district de Lagoa Real

Le district de Lagoa Real au Brésil (*Lobato et al., 1983a et b ; Maruéjol et al., 1987 ; Maruéjol, 1989 ; Turpin et al., 1988 ; Lobato et Fyfe, 1990*) et de Krivoï Rog en Ukraine (*Smirnov, 1977*) représentent les plus grands districts uranifères associés à la métasomatose sodique. Dans ces occurrences, la métasomatose sodique affecte de larges volumes de roches granitiques et métamorphiques le long de structures s'étendant sur plusieurs dizaines de kilomètres. Le district de Lagoa Real présente des ressources de plus de 100 000 tonnes d'uranium à moins de 80 USD/kg et celui de Krivoï Rog plus de 100 000 tonnes d'uranium dont 25 500 tonnes pour le gisement de Vatutinskoye, 27 000 tonnes pour celui de Michurinskoye, et 50 000 tonnes pour celui de Severinskoye (estimations par *Reasonably Assured Resources (RAR)* et *Estimated Additional Resources*)

Situé à l'Est du Brésil, dans le craton de Sao Francisco, le complexe granito-gneissique de Lagoa Real est localisé au sein des blocs de gneiss migmatitiques à granulitiques, d'âge Archéen à Paléoproterozoïque de Paramirim et Gaviao (*Inda et Barbosa, 1996*).

Dans le district de Lagoa Real, la métasomatose sodique se développe selon les deux étapes principales déjà présentées plus haut (*voir paragraphe 1.1*) (*Maruéjol, 1989*):

- (1) une albitisation à quartz constant où les albitites formées sont à albite, quartz, amphibole et biotite (avec \pm pyroxène et grenat)
- (2) une déquartzification avec néoformation d'albite, puis de minéraux calciques.

Les roches qui en résultent ont une paragenèse à albite, pyroxène et grenat calcique, et magnétite, qu'elles soient ou non minéralisées en uranium.

La minéralisation uranifère est localisée dans des corps albitiques de forme sigmoïdale encaissées dans des orthogneiss dérivant d'un granitoïde calcoalcalin fortement potassique à pyroxène relictuel, amphibole, biotite et titanite. La minéralisation est présente sous forme de cristaux d'uraninite dépourvue de thorium dispersés dans une matrice principalement constituée d'albite avec plus ou moins de pyroxène et de grenat mais dépourvues de quartz. L'uranium est aussi présent sous forme d'uranophane disséminé dans le granite albitisé à proximité de la surface.

Après l'hypothèse de *Sobrinho et al. (1980)* qui évoquait une origine tardi-magmatique pour les minéralisations uranifères de Lagoa Real, difficile à démontrer pour des roches ayant subi des transformations minéralogiques aussi importantes, deux principaux modèles génétiques ont été proposés :

(i) Dans le premier modèle (*Lobato et al., 1983a et b ; Lobato et Fyfe, 1990*), les fluides responsables de la métasomatose sodique et de la minéralisation uranifère dériveraient de la déshydratation des formations sédimentaires et volcaniques d'Espinhaço lors de leur métamorphisme provoqué par le chevauchement de l'Est vers l'Ouest de la nappe renfermant les orthogneiss de Lagoa Real lors de l'orogénèse Brésiliano (~ 500 Ma).

(ii) Dans le deuxième modèle (*Maruéjol et al., 1987 ; Maruéjol, 1989 ; Turpin et al., 1988*), l'uranium serait issu des granites de Lagoa Real (granites Paléoproterozoïques (1730 Ma) calco-alcalins fortement potassiques, riches en U et Th) et serait remobilisé et concentré lors de circulations de fluides dérivant d'eaux de formation provenant du bassin Espinhaço qui recouvrait la région de Lagoa Real vers 1500 Ma. Les gisements auraient été ensuite très fortement déformés lors des chevauchements liés à l'orogénèse Brazilianno. Les zones minéralisées correspondraient alors à d'anciennes zones épisyénitisées (granites déquartzifiés et albitisés) qui ont été ensuite déformées. Les corps minéralisés en uranium sont confinés aux zones qui ont été déquartzifiées et présentant une perte en volume. La minéralisation se serait alors mise en place initialement dans une roche qui présentait une porosité. Cependant, le métamorphisme Brazilianno a fait disparaître les textures initiales et a conduit à la formation de textures granoblastiques polygonales affectant aussi bien le quartz que les feldspaths et donc, est un métamorphisme de très hautes températures (500 - 600°C).

b. Les occurrences de moyenne importance : l'exemple d'Espinharas

Les occurrences uranifères associées à la métasomatose sodique peuvent être représentées par des gisements de taille beaucoup moins importante que celles de Lagoa Real telles que les albites épisyénitisées et uranifères d'Espinharas au Brésil (*Porto da Silveira et al. 1991*) et celle de Kitongo au Cameroun (*Oesterlen and Vetter, 1986*).

Le gisement de Rio Espinharas se situe au Nord - Est du Brésil dans la province de Borborema. Le pluton du Rio Espinharas est principalement composé de syénogranite et de monzonite à quartz ; mais aussi de diorite, monzodiorite à quartz, syénite quartzeuse et micro-syénogranite (*Campos et al., 2002*). A Espinharas, la minéralisation uranifère est associée à la métasomatose sodique et à l'épisyénitisation de gneiss à amphibole et de microgranites intrusifs. Les zones albitisées et épisyénitisées sont discordantes à la foliation des gneiss (*Porto da Silveira et al., 1991*). Ces zones résultent du cisaillement et de la fracturation qui contrôlent les intrusions de microgranite ainsi que la percolation tardive du fluide minéralisateur (*Porto da Silveira et al., 1991*).

La métasomatose sodique est associée aux transformations minéralogiques suivantes : (i) une complète dissolution du quartz, (ii) une albitisation des plagioclase et microcline, (iii) une chloritisation et dissolution partielle de la biotite, (iv) une précipitation de coffinite, pyrite, chlorite, albite, carbonates et xénotime.

c. Les occurrences liées au métamorphisme de très faible degré et confinées à des fractures: exemple de Mistamisk

L'albitisation peut aussi être liée à un métamorphisme de très faible degré (anchizonal) et confinée à des fractures telles que les veines à albite et uraninite de Mistamisk (Canada) développées dans des siltites (*Kish et Cuney, 1981*) et ceux des Monts Otish développées dans des grès au voisinage de filons de gabbros (*Ruhlmann et al., 1986*).

Les filons à albite et uraninite de Mistamisk recourent les argilites de la formation de Dunphy (Labrador Through). Ces filons se sont formés à partir des fluides produits lors du métamorphisme régional d'une série sédimentaire de type plateforme épicontinentale composée de grès, siltites, carbonates dolomitiques et schistes noirs (*Kish et Cuney, 1981*).

Quatre étapes ont pu être mises en évidence pour la mise en place des veines de Mistamisk :

- (i) déformation et fracturation de la roche encaissante au cours du métamorphisme (albite cristallisant en flamme renfermant de l'hématite et des billes de matière organique et uraninite à texture bréchique)
- (ii) cristallisation de chlorite très magnésienne, dolomite et quartz dans des conditions plus stables tectoniquement.
- (iii) remobilisation partielle de la minéralisation uranifère à basse température (mise en place de tellurures, or, chalcopryrite, sulfures)
- (iv) formation de minéraux d'uranium hexavalent (« produits jaunes »), de goethite et d'hydroxyde de fer.

La mise en place de ces veines à albite et uraninite se ferait au cours de l'orogénèse hudsonienne. Les fluides hydrothermaux, contenant du NaCl, N₂ et du CO₂, seraient des saumures oxydantes (avec un maximum de 40 % poids équivalent NaCl, une température autour de 300 - 350°C et une pression de 2,5 kbar) provenant de niveaux évaporitiques qui auraient été présents dans la partie supérieure de la série. Ces fluides auraient alors transporté l'uranium et se seraient mélangés avec des fluides réducteurs qui dériveraient du métamorphisme des schistes noirs (présence de N₂ dans les inclusions fluides et de boulettes de matière organique dans les albites). Ces fluides seraient donc responsables de la mobilité des certains éléments tels que Na, Mg, U, Y, Te, Ni, Pb, Cu, et Au. (*Kish et Cuney, 1981*)

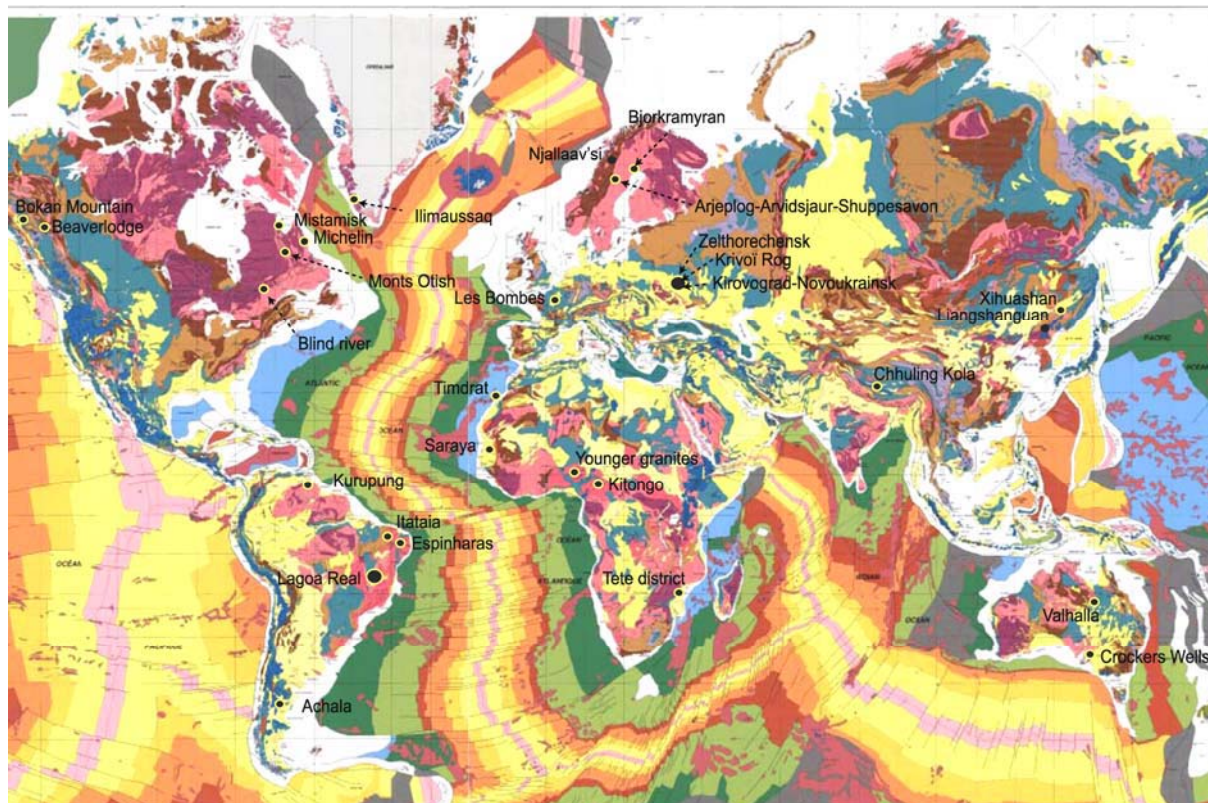


Figure 1. Carte géologique du monde présentant différentes occurrences uranifères associées à la métagénèse sodique (à partir de *Commission for the geological map of the world, 2005*)

1.3. Objectifs de la thèse

La revue de différentes occurrences de métasomatose sodique dans le monde a montré la diversité des contextes géologiques dans lesquels celles-ci peuvent se développer. Cependant, le ou les contextes géodynamiques propices au développement de tels processus et les conditions particulières conduisant au dépôt de minéralisations uranifères sont encore mal connus. Si dans certains cas, une origine évaporitique des saumures sodiques peut être proposée (Mistamisk au Canada, *Kish et Cuney, 1981* ; Kuusamo area Nord de la Finlande, *Pankka et Vanhanen, 1992*), pour certains exemples non minéralisés (tel que Agly, *Pascal, 1979*), il semblerait par contre que la métasomatose sodique puisse être produite par des fluides très peu salés dans les districts d'amplitude régionale et fortement minéralisés en uranium tel que ceux de Lagoa Real au Brésil et ceux d'Ukraine centrale dont la source des fluides reste inconnue.

L'objectif de cette thèse a donc été d'**établir un modèle de genèse des minéralisations uranifères associées à la métasomatose sodique d'amplitude régionale**, en incluant :

- la définition des contextes géotectoniques favorables à ces processus ;
- la caractérisation pétrographique et géochimique des ensembles lithologiques, encaissant les gisements d'uranium favorables, ayant pu avoir un rôle de source et/ou de contrôle pour la précipitation de l'uranium.
- la caractérisation de la ou des source(s) des fluides associés à la métasomatose sodique et aux minéralisations, et des conditions P - T - X du développement de ces processus.
- l'établissement d'une chronologie précise de l'évolution tectono-métamorphique des lithologies encaissantes et des processus d'altération métasomatique et de minéralisation.

Le district fortement minéralisé de Lagoa Real ayant subi un métamorphisme et une déformation à haute température après la formation des minéralisations (*Turpin et al., 1988*), il ne permet pas l'établissement d'une succession des dépôts de minéraux précise et l'étude des inclusions fluides liées aux processus métasomatiques et aux minéralisations uranifères. Nous avons donc sélectionné des cibles ayant préservé leurs caractéristiques initiales afin de mener de telles études.

La première cible appartient au district uranifère Paléoprotozoïque de Kirovograd (Ukraine) associé à la métasomatose sodique. Il présente les ressources en uranium les plus importantes du monde (plusieurs centaines de milliers de tonnes) et exploitées depuis les années 70 jusqu'à l'heure actuelle. Les minéralisations de la mine de Michurinka, localisée à Kirovograd, où la métasomatose sodique se développe aux dépens de granitoïdes et de roches métamorphiques Paléoprotozoïques seront plus particulièrement étudiées.

La seconde cible appartient à un district uranifère de même âge que le précédent mais localisé dans le bouclier guyanais découvert par COGEMA dans les années 80, et dont l'exploration a été reprise ces dernières années par la compagnie « U₃O₈ Corp », mais dont le caractère économique n'a pas encore été démontré. La métasomatose sodique et la minéralisation sont développées ici uniquement au sein du massif granitique de Kurupung situé au Nord-Ouest du Guyana. La minéralisation uranifère y est particulièrement riche en zirconium.

Enfin, une troisième cible, beaucoup plus jeune (appartenant au cycle Brazilianno ~ 500 Ma), est représentée par les minéralisations d'Espinharas (Paraíba, Brésil), localisées au Nord-Est du Brésil,

dont le caractère économique n'a également pas encore été démontré, fera l'objet d'une étude plus succincte.

A la suite de cette introduction générale, cette thèse comprend une première partie *Méthodologie* dans laquelle les principaux outils et procédures analytiques sont présentées. Le corps de cette thèse s'articule autour de trois articles rédigés en anglais. Le premier, « Sodium metasomatism in the Michurinka uranium ore deposit of the Kirovograd - Novoukrainsk district », présente l'étude de la métasomatose sodique associée aux minéralisations uranifères de la mine de Michurinka. Le deuxième, « "Charnockitization" of Novoukrainsk granitoidic complex », est basé sur l'étude des granites de Novoukrainsk. Le troisième, « Exceptional Zr – U mineralization in albitized rocks of the Kurupung batholith (Guyana) », présente l'étude du gisement uranifère du batholite du Kurupung. La minéralisation uranifère associée à la métasomatose sodique d'Espinharas constitue la quatrième partie. Enfin, dans la dernière partie *Discussions et conclusions*, un modèle de genèse des minéralisations uranifères associées à la métasomatose sodique est proposé.

Références

- Baker (1985)** Rare earth and other trace element mobility accompanying albitization in a Proterozoic granite, W. Bergslagen, Sweden. *Mineralogical magazine*, 49: 107-115
- Boulvais P., Ruffet G., Cornichet J. and Mermet M. (2007)** Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos*, 93: 89-106.
- Campos T.F.C., Neiva A.M.R. and Nardi L.V.S. (2002)** Geochemistry of the Rio Espinharas hybrid complex, northeastern Brazil. *Lithos*, 64: 131-153.
- Cathelineau M. (1986)** The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: Quartz dissolution and related subsolidus changes. *Journal of Petrology*, 27 (4): 945-965.
- Foucault A. et Raoult J.F. (2001)** Dictionnaire de Géologie. Edition Dunod, 380p.
- Hecht L., Thuro K., Plinninger R. and Cuney M. (1999)** Mineralogical and geochemical characteristics of hydrothermal alteration and episyenitization in the Königshain granites, northern Bohemian Massif, Germany. *International Journal of Earth Sciences*, 88: 236-252.
- Inda H.V.A. and Barbosa J.S.F. (1996)** Texto explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia (1:1.000.000). In: J.S.L. Barbosa & J.M.S. Dominguez. *Geologia da Bahia (texto explicativo)*. Salvador, Secretaria da Industria, Comércio e Mineração, Superintendência de Geologia e Recursos Minerais, 400 p.
- Kish L. and Cuney M. (1981)** Uraninite albite veins from the Mistamisk valley of the Labrador Trough, Québec. *Mineralogical Magazine*, 44: 471-483.
- Leroy, J. (1978)** The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Crouzille district (western Massif Central, France: Geologic and fluid inclusion studies. *Economic Geology*, 73: 1611-1634.
- Lobato L.M., Forman J.M.A, Fuzikawa K., Fyfe W.S. and Kerrich R. (1983 a)** Uranium in overthrust Archean basement, Bahia, Brazil, *Canadian Mineralogist*, 21: 647-654.
- Lobato L.M., Forman J.M.A, Fyfe W.S., Kerrich R. and Barnett R.L. (1983 b)** Uranium enrichment in Archean crustal basement associated with overthrusting. *Nature*, 303: 235-237.
- Lobato L.M. and Fyfe W.S. (1990)** Metamorphism, metasomatism, and mineralization at Lagoa Real, Bahia, Brazil. *Economic Geology*, 85: 968-989.
- Manning D.A.C. (1981)** The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 76: 206-215.
- Maruéjol P. (1989)** Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement de Lagoa Real (Brésil) et exemples complémentaires de Xihuashan (SE Chine), Zheltorechensk (Ukraine) et Chhuling (Népal central), UMR G2R CREGU. UHP, Nancy, pp. 428.
- Maruéjol P., Cuney M., Fuzikawa K., Netto A.M. and Poty B. (1987)** The Lagoa Real subalkaline granitic complex (South Bahia, Brazil): A source for uranium mineralizations associated with Na-Ca metasomatism. *Rev Bras Geocienc* 4: 578-594.

Oesterlen M. and Vetter U. (1986) Petrographic-geochemical characteristics and genesis of an albitized uraniferous granite in northern Cameroon, Africa. Vein type uranium deposits, I.A.E.A. -TECDOC-361: 113-142.

Pankka H.S. and Vanhanen E.J. (1992) Early Proterozoic Au-Co-U mineralization in the Kuusamo district, northeastern Finland. Precambrian Research, 58: 387-400.

Pascal M.L. (1979) Les albitites du massif de l'Agly (Pyrénées-Orientales), Thèse, ENSMP, 160 p.

Petersson J. and Eliasson T. (1997) Mineral evolution and element mobility during episyenitization (dequartzification) and albitization in the postkinematic Bohus granite, southwest Sweden. Lithos, 42: 123-146.

Polito P.A. Kyser T. K. and Stanley C. (2007) The Proterozoic, albitite-hosted, Valhalla uranium deposit, Queensland, Australia: a description of the alteration assemblage associated with uranium mineralisation in diamond drill hole V39. Mineralium deposita DOI 10.1007/s00126-007-0162-2

Porto da Silveira C.L., Schorscher H.D. and Miekeley N. (1991) The geochemistry of albitization and related uranium mineralization, Espinharas, Paraíba (PB), Brazil. Journal of Geochemical Exploration 40: 329-347

Ruhmann F., Raynal M. and Lavoie S. (1986) Un exemple de métasomatisme alcalin albite-uranium dans le bassin des Monts Otish, Québec. Canadian Journal of Earth Science, 23: 1742-1752.

Smellie J.A.T. and Laurikko J. (1984) Skuppesavon, Northern Sweden: A Uranium Mineralisation Associated with Alkali Metasomatism. Mineralium Deposita, 19: 183-192.

Smirnov V.I. (1977) Ore deposits of the U.S.S.R. Vol I - III: London, Pitman Publishing, pp. 491.

Sobrinho E. G., Raposo C., Alves J. V., Brito W. and Vasconcelos T.G. (1980) O distrito uranífero de Lagoa Real, Bahia. In: SBG, Congresso Brasileiro de Geologia, 31, Anais : 1499-1512.

Turpin L., Marnejo P., Cuney M. (1988) U-Pb, Rb-Sr and Sm-Nd chronology of granitic basement, hydrothermal albitites and uranium mineralization (Lagoa Real, South Bahia, Brazil). Contributions to Mineralogy and Petrology, 98:139-147.

NOUVEAU
DICTIONNAIRE
GÉNÉRAL
DES DROGUES
SIMPLES ET COMPOSÉES,
DE LEMERY;

REVU, CORRIGÉ, ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉ

PAR SIMON MORELOT,

Ancien Professeur de pharmacie-chimique au Collège de pharmacie de Paris, et
Pharmacien major de l'armée, etc.

CONTENANT les noms françois, latins, officinaux, vulgaires et systématiques des Plantes; leur classification d'après le système de *Linneus*, les méthodes de *Tournefort* et de *Jussieu*, avec l'indication de leurs parties utiles à la médecine, à la pharmacie; le choix des préparations pharmaceutiques et chimiques où elles sont employées; leurs divers usages; les doses auxquelles on peut administrer tout ce qui compose les drogues ou médicamens; l'histoire des animaux et des minéraux, d'après les caractères sous lesquels MM. *Cuvier*, *Lamarck*, *Brogiani* et *Haüy* les font connoître.

OUVRAGE utile à toutes les classes de la société, aux médecins, chirurgiens pharmaciens, et à ceux qui sont attachés au service des hospices civils et militaires. obligés de suivre le Formulaire des médicamens simples et composés, publié par ordre du Ministre.

ORNÉ DE XX PLANCHES GRAVÉES EN TABLE-BOUCE



PARIS,

REMONT, LIBRAIRE, RUE PAVÉE S.-ANDRÉ, N^o. 11.

1807.

Genre des féculs tirés des racines

Ce genre comprend les féculs :

- De brione ,
- De colchique ,
- De chéridoïne ,
- De chiendent ,
- De filipendule ,
- De gayeul ,
- D'hellébore ,
- De mandragore ,
- De pied de veau ou arum ,
- De pomme de terre ,
- De serpentaïre ,
- De racine de cacavi , appelé cassave , plus connu en France sous le nom de manioc .

Gaspard Bauhin a donné au cacavi le nom de Manihot des Indes, ou yuca à feuilles de chanvre. C'est un arbrisseau qui s'élève à la hauteur de cinq à six pieds (1 mètre et demi à 2 mètres), et dont la racine a la forme et la grosseur d'un gros navet, de couleur obscure en dehors, blanche en dedans. Pour en obtenir la fécule, on pèle les racines du manioc, on les rape, et on les soumet à la presse dans des sacs de feuilles de palmier. On prend ensuite le marc, on le divise, et on le remue dans un vase, sur le feu, pour développer son mucilage; ensuite on en forme des gâteaux minces assez longs, que l'on fait sécher au soleil.

Le suc de cette racine est un poison; si on le rapproche en consistance d'extrait, il acquiert une saveur douce de miel. Les sauvages des Antilles, et tous les habitants des Indes occidentales se nourrissent de ce pain de manioc, ou cassave, aussi appelé pain de Madagascar.

Genre des féculs tirés des fruits.

Ce genre comprend les féculs :

- De pommes ,
- De marron d'Inde ,
- De gland de chêne ,
- Du fruit du mancenillier .

La fécule du fruit du mancenillier se tire, en rapant ce fruit après l'avoir pelé. Il ressemble aux pommes d'api de notre pays, et croît sur un arbre de l'Amérique, dans la plupart des

des Antilles, sur les bords de la mer. Cet arbre s'élève quelquefois à la hauteur de nos noyers. Les Caraïbes font des incisions à l'écorce de cet arbre, il en sort une liqueur laiteuse, dans laquelle ils trempent leurs flèches pour les empoisonner.

Le suc de son fruit est pareillement dangereux; mais la fécule bien lavée et bien séchée, est blanche, et les Indiens en font de la bouillie, dont ils font leur nourriture.

Le troisième genre de fécule comprend l'amidon. Il se tire des graines céréales. Voyez Amidon.

FELTOGUE. Plante de la polyandrie monogynie de *Linneus*, plus connue sous le nom de chéridoïne majeure.

Voyez Chéridoïne.

FELD-SPATH, SPATH FUSIBLE. Pierre scintillante, plus fusible que le quartz. C'est une véritable pierre composée, dans laquelle la silice fait la partie la plus considérable. On lui a donné le nom de *feld-spath*, de *fluor*, fusible, *spathum*, feuilleté, parce que les pierres spathiques, à l'état de sulfate ou de carbonate calcaire, sont feuilletées. Mais pour distinguer le *feld-spath* des autres pierres spathiques, les minéralogistes l'ont nommé *spath fusible*, en latin, *spathum scintillans*. Le *feld-spath* a en effet la propriété de faire feu avec l'acier.

M. Vauguelin a fait l'analyse du *feld-spath*, dit adulaire, et il a trouvé qu'il était composé de,

Silice	64
Alumine	20
Chaux	2
Potasse	14
	100

Le même chimiste a analysé un autre *feld-spath* vert, de Sibérie; il contenoit,

Silice	62,83
Alumine	17,02
Chaux	3,00
Oxide de fer	1,00
Potasse	13,00
Perte	3,15
	100,00

Les Alpes fournissent les plus beaux *feld-spats*. Le Saint-Gothard en renferme aussi de parfaitement cristallisés.

Plusieurs variétés de ce minéral présentent des effets de

36*

lumière, des chatoyemens de la plus grande beauté. On en fait des bijoux.

FENOUIL. *Faniculum dulce majore et albo semine*, *anethum faniculum*. (Pl. V, fig. 30). Plante de la pentandrie digynie de *Linneus*, et de la septième classe (fleurs en ombelles) de *Tournefort*.

Cette plante pousse une tige qui s'élève à la hauteur de 5 à 6 pieds (1 mètre et demi à 2 mètres), droite, cannelée, de couleur verte-brune, remplie d'une moëlle tendre, menue et ramonee. Ses feuilles sont laciniées en filamens longs, d'un vert obscur, d'une odeur agréable, d'une saveur douce aromatique. Ses sommités soutiennent des ombelles, sur lesquelles sont des fleurs à cinq pétales, disposées en rose, ayant chacune un calice particulier. Le calice devient un fruit à deux graines, oblongues, arrondies, cannelées sur le dos, aplaties de l'autre côté, d'une couleur blanche, d'une saveur et d'une odeur agréables. La racine est longue, droite, blanche, grosse comme le doigt, odorante, et d'une saveur aromatique.

On cultive cette plante dans les lieux chauds, principalement à cause de sa semence, que l'on nous apporte du Languedoc.

On prépare avec la plante entière, une eau distillée; mais plus particulièrement avec la semence sèche. On en tire, par la distillation, une huile volatile, et par l'expression, une huile mixte.

La semence de fenouil est carminative, résolutive, rappelle le lait des nourrices. Elle est propre contre la colique des enfans. On l'emploie en poudre, à la dose de vingt grains (1 gram.) ou en infusion, à celle de deux gros (8 grammes) par litre (5 hectogrammes) d'eau.

FENOUIL MARIN MINEUR. Plante de la pentandrie digynie de *Linneus*, et de la septième classe (ombellifères) de *Tournefort*. Voyez Passe-pierre.

FENOUIL DE PORC, ou QUEUE DE POURCEAU. *Cauda porcina, pseudanum officinale*. Plante de la pentandrie digynie de *Linneus*, et de la septième classe (ombellifères) de *Tournefort*.

Cette plante pousse une tige qui s'élève à la hauteur d'environ deux pieds (649 millimètres), creuse, rameuse. Ses feuilles sont plus grandes que celles du fenouil, laciniées, longues, étroites, plates, semblables à celles du chiendent, et subdivisées de trois en trois. Ses fleurs sont petites, jaunes, figurées en rose, disposées en ombelles. Ses semences sont unies deux

à deux, presque ovales, rayées sur le dos, avec des bords en feuillet, d'une saveur acre, amère. Sa racine est longue, grosse, branchue, charnue, noire en dehors, blanchâtre en dedans, exsudant, à l'aide des incisions, une liqueur jaune, ayant une odeur de poix.

Cette plante croît dans les lieux ombragés, sur les montagnes, sur les bords de la mer.

On se sert particulièrement de la racine. Elle est diurétique et expectorative. La dose est d'une once (30 grammes) dans un litre d'eau, ou de deux à quatre gros (8 à 16 grammes), lorsqu'elle est sèche.

FENOUIL PUANT. Plante de la pentandrie digynie de *Linneus*, et de la septième classe (ombellifères) de *Tournefort*. C'est l'espèce de fenouil d'une odeur désagréable, connu sous le nom d'anet. Voyez Anet.

FENOUIL TORTU, ou SESELI DE MARSEILLE. *Seseli Massiliense folio, faniculi crassiore, faniculum tortuosum*. Plante de la pentandrie digynie de *Linneus*, et de la septième classe (ombellifères) de *Tournefort*.

Cette plante est une espèce de fenouil dont la tige s'élève à la hauteur d'un pied ou d'un pied et demi (325 à 462 millimètres), rayée, remplie d'une moëlle blanche, se divisant en plusieurs rameaux, fermes, tortus, noués, assez gros, épars; ses feuilles ressemblent à celles du fenouil, mais elles sont un peu plus grosses, plus courtes, plus dures, plus éloignées les unes des autres, d'une couleur approchant de celle de l'anet: ses fleurs naissent en ombelles, à la sommité des tiges; elles sont composées de cinq pétales blancs, quelquefois purpurins, disposés en rose. Le calice devient un fruit, composé de deux graines oblongues, arrondies sur le dos, cannelées, aplaties de l'autre côté, de couleur grise-blanchâtre, d'une odeur aromatique, d'une saveur fort acre, ayant beaucoup de ressemblance avec la semence de fenouil. Sa racine est longue, de la grosseur du doigt, blanche, aromatique. Toute la plante a une odeur forte et agréable.

Le fenouil tortu croît dans les pays chauds de la France, du côté de Marseille. On nous apporte sa semence sèche, de ces pays. On la choisit de grosseur moyenne, et de l'année. Elle est céphalique, apéritive, et alexipharmaque. Elle entre dans la composition de la thériaque, du mithridate, de la poudre chalybée, de l'alcool général.

FENU GREC. *fanum graecum trigonella, fanum graecum*. Plante de la diadelphie décandrie de *Linneus*, et de la dixième classe (fleurs légumineuses) de *Tournefort*.

dominante. M. Klaproth en a fait l'analyse et a trouvé qu'elle étoit composée de

Silice	65,00
Magnésie	10,33
Chaux	18,00
Oxide de fer	0,16
Eau et acide carbonique	6,50
Perte	1
	100,00

La grammatite rayer le verre et est difficilement rayée par le quartz : elle se fond au chalumeau et se convertit en un émail blanc accompagné de bulle. Sa pesanteur spécifique est de 2,9257. 32 comparée à l'eau distillée.

On trouve la grammatite dans la partie des hautes Alpes appelées le mont Saint-Gothard.

GRANA ACTES. Nom que l'on a donné aux bayes de sureau, du grec *acte*, qui signifie *sureau*. Voyez Bayes de sureau.

GRANATITE ou STAUROTIDE. Cette pierre, nommée *staurotide* par M. Haüy, est de nature argileuse, unie à d'autres terres et de l'oxide de fer. M. Vauquelin a reconnu, par l'analyse qu'il en a faite, qu'elle étoit composée de,

Alumine	47,06
Silice	30,59
Oxide de fer	15,30
Chaux	3,00
Perte	4,05
	100,00

On la trouve au mont Saint-Gothard.

GRANDE BERCE. *Sphondylium majus opopanax*. *Panax heracleum*. *Pastinaca foliis decompositis pinnatis*. Plante de la pentandrie digynie de Linnæus, laquelle croit en Italie et en Sicile.

La tige de cette plante est haute et cotonneuse : ses feuilles ressemblent à celles du figuier ; elles sont rudes au toucher, découpées en cinq parties : ses fleurs naissent en ombelles ; elles sont composées chacune de cinq pétales blancs inégaux, ses semences sont unies deux à deux, aplaties, larges, ovales, échancrées par le haut, rayées sur le dos, de couleur jaunâtre, d'une odeur forte, d'une saveur piquante : sa racine est longue, blanche, remplie d'un suc gomme-résineux, odo-

rante, d'une saveur un peu amère, couverte d'une écorce un peu épaisse.

C'est de cette racine que l'on tire, par incision, la gomme opopanax, particulièrement de cette plante qui naît dans la Macédoine, la Béotie et la Phocide. Voyez Gomme opopanax.

GRANDE ÉCREVISSE DE MER, ou PAGURE. *Pagurus*. Ver crustacé pédiocle, c'est-à-dire, dont les yeux sont élevés sur des pédicules mobiles. Ce ver crustacé est du genre des écrevisses : c'est la grande espèce d'écrevisse de mer ; sa queue est molle et sans pièces écaillées. On lui donne le nom de pagure, du latin *pagurus*, qui signifie écrevisse de mer.

Ce ver est long d'un pied (325 millim.) et plus large que long. Il est couvert d'une enveloppe crustacée très-forte, unie, jaunâtre, et qui devient rouge, brune, par l'ébullition dans l'eau : ses pattes de devant sont fourchues comme dans les autres espèces d'écrevisses, armées de serres qui font fonctions de tenailles ou pincettes.

La chair de la grande écrevisse de mer est bonne à manger, et se sert sur les tables.

GRAND GOSIER. Surnom donné au pélican, parce qu'il a sous le bec un énorme sac où il fait une ample provision d'eau pour ses petits. Voyez Pélican.

GRANIT. Roche feld-spathique, ainsi nommée parce qu'elle semble formée de grains agglutinés comme ceux du grès.

Le granit forme la matière des montagnes les plus élevées, telles que les Cordilières, les Pyrénées, les Alpes. Ce sont des pierres composées, très-dures, ayant la propriété de faire feu avec l'acier, dont la formation est due à l'eau ; et dont l'origine paroît entièrement appartenir à la décomposition des végétaux. On en distingue plusieurs espèces, soit à raison de leur composition, soit à raison de leur couleur. Leur extrême dureté, et l'agglutination de leurs molécules, qui ne sont que *justo positis* successivement, et non intimement liées les unes par les autres, pour en former des masses plus ou moins volumineuses, avec continuité et identité des parties, les rendent très-difficiles à tailler. Cependant les Egyptiens, les Grecs et les Romains, en ont fait des obélisques, des colonnes, des statues et des vases.

1°. On connoît du granit à trois substances, composé de feld-spath, de quartz et de mica.

2°. A quatre substances, formé des trois précédentes et de tourmaline.

3°. Le granit de Carinthie, roche bleue, composé de feld-spath, de quartz, de talc nacré. Celui-ci se trouve en Styrie. ▀

4°. Le granit égyptien, roche rougeâtre, composé de quartz transparent et de mica noir.

5°. Le granit globuleux de Corse, désigné par M. Haüy sous le nom de roche quartzeuse, globuleuse, stratiforme, avec actinote.

6°. Le granit graphique, roche de feld-spath, mélangé de quartz gris, dont les angles forment des figures assez semblables à des caractères d'écriture. On le trouve en Sibérie, en Ecosse et en France.

7°. Le granit noir, nommé par M. Haüy, roche amphibolique.

8°. Le granit recomposé, ou grès des houillères. Il se trouve entre les couches de charbon de terre ; il est moins dur que les granits de première formation.

GRANUM REGIUM MINUS. C'est la semence d'une espèce de titimale appelée catapuce ou épurge. *Méad* lui a donné le nom de graine royale mineure, à cause de sa vertu purgative drastique. Voyez Catapuce.

GRASSETTE. *Pinguicula vulgaris*, *nectario cylindraceo longivulvate petali*. *Sanicula montana flore calcarati donato*. Plante de la diandrie monogynie de Linnæus.

Cette plante pousse six à sept feuilles oblongues, obtuses à leur extrémité, grasses au toucher, lisses, nettes, d'un vert pâle, s'épandant sur la terre. Du milieu de ces feuilles, il s'élève des pédicules hauts comme la main, qui soutiennent chacun en son sommet une fleur violette ou purpurine, monopétale, coupée en deux lèvres, terminée dans sa base par un nectaire cylindrique de la longueur du pétal : son fruit est une coque enveloppée d'un calice par le bas ; cette coque s'ouvre d'elle-même et laisse apercevoir un bouton qui contient des semences menues presque rondes : sa racine est fibreuse.

La grassette croit sans culture, dans les prés, dans les lieux humides, sur les montagnes où il y a de la neige.

Elle est vulnéraire ; elle déterge et consolide les plaies : on la pile et on la mêle avec du beurre frais, pour l'appliquer sur le mal.

Pinguicula a pinguis. Gras, parce que la feuille est grasse au toucher.

GRATECU. Fruit du rosier sauvage, connu sous le nom de chynorodon. Il a été nommé gratecu, à cause du duvet piquant qu'il renferme dans son intérieur, lequel duvet étant appliqué sur la peau, excite des démangeaisons.

Voyez Chynorodon ou chynorodon.

GRATERON, GAILLET CROCHANT, RIABLE. *Aparine aspera*. *Gallium aparine*. *Omphalo-carpon*. Plante de la tétrandrie monogynie de Linnæus, et de la première classe (leurs en cloches) de Tournefort.

Cette plante pousse plusieurs tiges menues, foibles, plantées, auxquelles s'attachent aux bayes, aux parties voisines ; elles sont vertes, rudes au toucher : ses feuilles sont petites, longues, étroites, vertes, disposées en étoiles autour des nœuds des tiges, hérissées de petits poils un peu piquants ; ses fleurs sont très-petites, formées en cloches blanchâtres, découpées chacune en quatre parties : son fruit est petit, sec, composé de deux graines presque sphériques, attachées ensemble, un peu creuses vers le milieu, hérissées de petits poils rudes et crochus, et remplies de pulpe blanche : sa racine est petite.

Le grateron croît contre les hayes, aux bords des chemins, dans les champs.

Les feuilles de cette plante ont une saveur astringente. On en fait usage dans les scorophules, dans les maladies cutanées, en infusion, à la dose de quatre onces (122 grammes), deux fois le jour.

Aparine, parce que cette plante est rude. *Omphalo-carpon*, parce que sa semence ressemble à un ombilic appelé en grec *omphalos*.

GRATIOLE ou HERBE A FAUVRE HOMME. *Gratiola officinalis*. *Gratia Dei*, *germanis limnesium*, *sea centauroides*. Plante de la diandrie monogynie de Linnæus, et de la troisième classe (leurs personnées), de Tournefort.

C'est une espèce de digitale ou une plante qui pousse plusieurs tiges à la hauteur d'environ un pied (325 millim.) : ses feuilles sont oblongues, étroites, à peu près comme celles de l'hysope, crénelées en leurs bords, opposées l'une à l'autre le long des tiges : ses fleurs sortent des aisselles des feuilles attachées à des pédicules menues ; elles sont monopétales, irrégulières, ouvertes par les deux bouts, de couleur purpurine, quelquefois blanche : son fruit est une petite coque ovale, divisée en deux loges qui contiennent des semences menues : ses racines sont grosses comme des plumes d'oie, longues, traçantes, nouées, entourées de fibres.

La gratiole croît dans les prés, dans les marais.

On fait usage des feuilles et des fleurs ; leur odeur est nauséabonde, leur saveur est extrêmement amère ; leurs vertus médicinales sont émétiques, drastico-cathartiques, anthelmintiques.

PREMIERE PARTIE :
Méthodologie

Dans cette partie, sont décrites les différentes méthodes d'analyse et la stratégie d'étude appliquées aux échantillons traités dans cette thèse. La procédure classique consiste en une étude pétrographique en lames minces suivie d'une analyse chimique des phases minérales et éventuellement des inclusions fluides.

1. Etudes pétrographiques des échantillons

1.1. Microscopie optique

Après une description macroscopique, les échantillons préparés sous forme de lames minces polies (*Laboratoire de litho-préparation du département des Sciences de la Terre, Vandœuvre-lès-Nancy*) sont étudiés à l'aide d'un microscope optique en lumière transmise polarisée (LTP) et analysée (LTPA), et en lumière réfléchie polarisée (LRP) et analysée (LRPA), microscope couplé à une caméra numérique.

1.2. Microscope électronique à balayage (M.E.B)

Le microscope électronique à balayage (M.E.B HITACHI S-2500 et S-4800, *Service Commun de microscopies électroniques et de microanalyses X, UHP - Nancy I, Vandœuvre-lès-Nancy*) permet après la métallisation au carbone de la lame mince :

- une imagerie en électrons secondaires de basse énergie qui sont sensibles à la topographie de l'échantillon et donnent ainsi des informations sur la morphologie de la surface de ce dernier.
- en mode électrons rétrodiffusés, de procurer des images du poids atomique moyen des phases minérales associées.
- en imagerie de photons X, de révéler au sein des phases observées la distribution des éléments pour mettre en évidence des variations de composition élémentaire des relations texturales complexes entre ces phases.
- couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), permet la réalisation d'analyses chimiques semi-quantitatives.

Les observations ont été réalisées avec une tension de travail allant de 10 à 20 kV.

1.3. Microsonde électronique

Les microsondes électroniques CAMECA SX 100 et CAMECA SX 50 (*Service Commun de Microscopies Electroniques et de Microanalyses X, UHP - Nancy I, Vandœuvre-lès-Nancy*) sont équipées de respectivement 5 et 4 spectromètres. Les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés permettent de visualiser les zonages et les inter-croissances complexes des phases minérales, les spectromètres à sélection de longueur d'onde des rayons X permettent une étude quantitative élémentaire de ces phases.

Le principe repose sur le comptage des photons X émis par les éléments de l'échantillon après bombardement par un faisceau d'électrons incidents. Les dimensions du faisceau incident limitent

l'analyse à quelques μm^3 . Une concentration de première approximation est obtenue après comparaison avec un standard, et est ensuite corrigée des phénomènes de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence à l'aide du programme X-Phi.

La microsonde électronique a ainsi permis l'acquisition d'analyses chimiques ponctuelles faites sur différents minéraux tels que feldspaths, amphiboles, pyroxènes, chlorites, zircon, monazite, apatite, pyrite et minéraux d'uranium.

Les standards utilisés pour la calibration de la microsonde lors des différentes études sont données en Annexe (*Annexe I*).

1.4. Spectrométrie de masse à source de plasma inductif (ICP-MS) et l'ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique)

Le spectromètre de masse à source plasma inductif ou Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (*CRPG, Vandœuvre-lès-Nancy*) a été utilisé pour l'analyse en concentration des éléments en trace, associé à l'ICP-optique ou l'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) pour l'analyse des éléments majeurs des roches totales.

Remarque : Dans cette thèse, des données analytiques obtenues antérieurement par la société COGEMA pour le batholite du Kurupung ont également été utilisées. Ces données ne concernent que les éléments majeurs et quelques éléments en trace (U, Th) de 54 échantillons.

Deux échelles ont été prises en considération lors de cette étude pétrographique :

- l'échelle de la lame pour la détermination des structures, des textures et de la nature des principales phases minérales.
- l'échelle du minéral pour l'homogénéité de composition, zonage, détermination des compositions chimiques quantitatives.

1.5. Etude géochimique et les principaux diagrammes utilisés

A partir des analyses chimiques obtenues par ICP-MS et ICP-AES, des diagrammes géochimiques ont pu être tracés.

Le principal diagramme utilisé est le diagramme Q vs P (avec $Q = Si/3 - (K + Na + 2Ca/3)$ et $P = K - (Na + Ca)$; *Debon et Le Fort, 1983 et 1988*). Ce diagramme (*Figure I - 1*), présentant les différentes lignées d'évolution magmatique (tholéitique, calco-alcaline, sub-alcaline), est basé sur le calcul des paramètres cationiques à partir de la composition chimique de la roche totale. Ce diagramme permet d'une part de présenter les proportions relatives en quartz, albite, orthose comparées aux compositions moyennes des principales roches plutoniques, et d'autre part de distinguer l'impact chimique des différentes altérations telles que l'albitisation, la déquartzification et la carbonatation.

D'autres diagrammes sont présentés dans ce mémoire, tels que Zr vs. U, spectres des éléments terres rares (REE), U vs. Th, entre autres.

Tous ces diagrammes permettent la caractérisation de l'impact chimique des altérations en relation avec les transformations minérales déduites de la comparaison de l'analyse pétrographique et texturale des différentes roches étudiées.

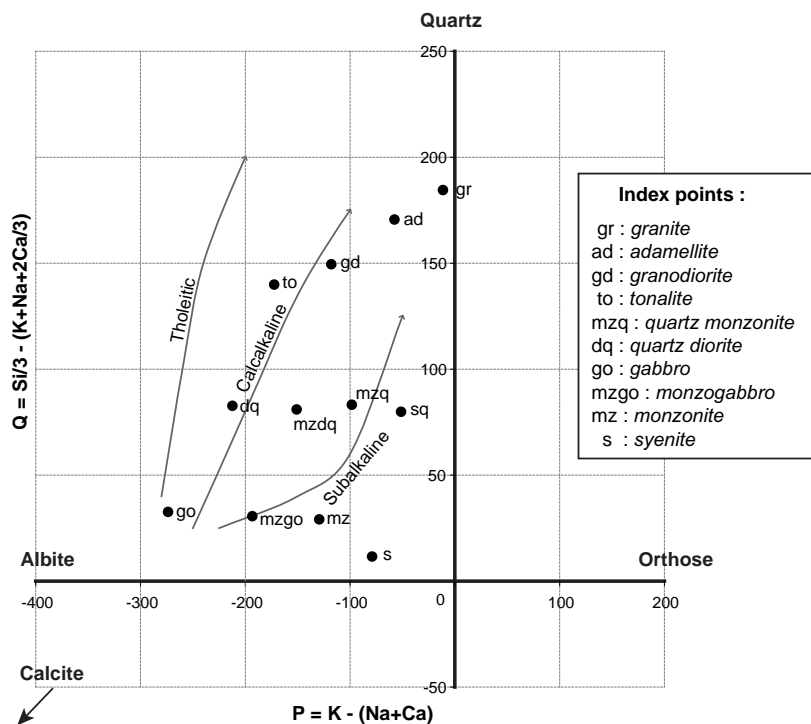


Figure I - 1. Diagramme Q vs P (Debon et Le Fort, 1983 et 1988)

2. Etudes des inclusions fluides

Les inclusions fluides sont les témoins d'un fluide ayant circulé au sein de la roche. Le fluide piégé possède ainsi soit les caractéristiques du fluide contemporain de la cristallisation du minéral, soit celles du fluide ayant percolé dans les fractures du minéral.

Deux types d'inclusion peuvent être distingués :

- des inclusions primaires : formées au cours de la croissance du minéral hôte, souvent à la faveur de défauts cristallins.
- des inclusions secondaires : formées après la cristallisation du minéral dans des microfractures formées sous une contrainte mécanique ou thermique.

2.1. Etude microthermométrieque

L'étude microthermométrieque consiste à observer à l'aide d'un microscope optique les températures des différentes transitions de phases au sein d'une inclusion fluide et d'en déduire les caractéristiques physiques et chimiques du fluide.

Le microscope optique à transmission utilisé lors de ces études microthermométriques est équipé d'une platine microthermométrique CHAIX-MECA (*Poty et al., 1976 ; UMR-G2R, Vandœuvre-lès-Nancy*). Cette platine permet de refroidir grâce à de l'azote liquide jusqu'à -190 °C et de chauffer à l'aide d'une résistance électrique jusqu'à $+600\text{ °C}$. Les mesures de ces changements de phase permettent d'estimer les conditions de piégeage des fluides en se référant à des systèmes connus, à la seule condition que la cavité soit restée un système clos ; c'est-à-dire que ni son volume, ni sa densité, ni sa composition n'ont changé depuis le piégeage du micro-volume de fluide (échantillons du Guyana et d'Ukraine).

Un deuxième microscope optique a été utilisé pour les échantillons d'Ukraine. Il s'agit du microscope optique de marque Olympus équipé d'une platine microthermométrique Linkam MDS600 ayant une gamme de températures observées allant de -193 °C à $+600\text{ °C}$.

Des inclusions fluides synthétiques sont utilisées afin de calibrer les thermocouples et ainsi définir les erreurs des mesures des températures.

L'observation des températures de changement de phases nous renseigne sur les différentes propriétés thermiques des inclusions :

- la température d'eutectique (T_e) du système eau-sel (début de fusion de la glace) qui est caractéristique d'un système donné et donc renseigne sur la nature des sels dissous dans la phase aqueuse.
- la température de fin de fusion de la glace (T_{fg}), correspondant à la disparition du dernier cristal de glace, donne la salinité de l'inclusion en équivalent poids NaCl, dans le cas où la température de première fusion est celle de l'eutectique du système $\text{H}_2\text{O-NaCl}$ ($-21,1\text{ °C}$).
- la température d'homogénéisation (T_h) donne la température minimale de piégeage ou, dans le cas d'une ébullition, la température de piégeage du fluide.
- la température de fusion du CO_2 ($T_{f\text{CO}_2}$) donne des indications sur le degré de pureté du CO_2 . Ainsi, si la température observée est inférieure à la température du point triple du CO_2 , $-56,6\text{ °C}$, cela indique la présence d'autres gaz dans la phase gazeuse.
- la température d'homogénéisation du CO_2 ($T_{f\text{CO}_2}$) correspond à l'homogénéisation des phases carbonées liquide et vapeur en une phase unique et donne ainsi des indications sur la densité du fluide.

Les inclusions fluides étudiées sont celles situées dans des minéraux transparents tels que le quartz (échantillons du Guyana), mais aussi albite et grenat (échantillons d'Ukraine).

2.2. La spectrométrie Raman

La spectrométrie Raman est une technique analytique non destructrice permettant d'analyser les espèces moléculaires (phases gazeuses, liquides ou dissoutes), d'identifier la nature des solides non ioniques, et de déterminer la chlorinité de la phase liquide à partir de la déformation des bandes de l'eau.

Le principe consiste à envoyer une lumière monochromatique (un laser) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Le processus mis en jeu est alors le suivant : les photons interagissent

avec la matière qui absorbe (ou cède) de l'énergie aux photons incidents produisant ainsi des radiations Stokes (ou anti-Stokes). Les photons incidents induisent ainsi un effet Raman (effet traduit par une modification de fréquence d'une partie de la lumière diffusée) par interaction avec les liaisons moléculaires des espèces analysées ce qui permet de les caractériser (nature moléculaire ou structurale) ; chaque changement de fréquence étant caractéristique d'une espèce moléculaire donnée et l'intensité du signal étant proportionnelle à l'abondance de l'espèce dans le cas d'un mélange.

Pour réaliser une expérience de diffusion Raman, il faut donc focaliser un laser sur l'échantillon à l'aide d'une lentille. Ensuite, la lumière diffusée est recueillie à l'aide d'une autre lentille et est envoyée dans un monochromateur puis, son intensité est mesurée par un photo-multiplicateur.

Le spectromètre Raman utilisé au laboratoire UMR-G2R est de type Labram (Horyba-Jobin-Yvon) équipé d'un filtre Edge. Deux réseaux à 600 et 1800 traits peuvent être utilisés. Le détecteur CCD est refroidi à l'azote (-30°C). La longueur d'onde du laser incident est de 514,5 nm (laser vert à Argon ionisé). Un microscope Olympus focalise le laser sur l'échantillon (objectif x 80 pour les analyses). Nous avons utilisé cette configuration pour les analyses suivantes :

- une analyse quantitative des gaz dans les inclusions fluides (CO₂, CO, O₂, CH₄, H₂S, H₂, N₂...)
- une analyse quantitative du méthane dissous dans la phase aqueuse
- une mesure quantitative de la chlorinité des solutions liquides aqueuses
- une détermination de certaines espèces minérales

3. Etude isotopique

Afin de faire des études isotopiques sur différentes phases minérales pures telles que albite, feldspath potassique, carbonate, zircon..., les échantillons sélectionnés ont tout d'abord été broyés à l'aide d'un broyeur à mâchoires, puis de rouleaux. Les différents résidus de broyage ont ensuite été tamisés afin de récolter tous les minéraux de taille inférieure à 400 µm qui sont ensuite séparés en fonction de leur densité à l'aide de liqueurs denses : bromoforme (*Figure I - 2*) et diodométhane.

Le bromoforme pur permet une séparation des minéraux en deux classes, ceux ayant une densité supérieure à lui (2,89) tels que amphibole, biotite... (étape 1) et ceux ayant une densité inférieure (tels que quartz, feldspath...) (étape 2).

L'étape suivante consiste en une séparation en deux nouveaux groupes de minéraux à partir du mélange bromoforme + éthanol fixé à une densité de 2,63 (densité maximale de l'albite) : groupe des minéraux ayant une densité comprise entre 2,63 et 2,9 tels que quartz, plagioclase... (étape 3) et groupe des minéraux ayant une densité inférieure à 2,63 (tels que les argiles, microcline, orthose, feldspathoïdes...) (étape 4).

A l'aide du diodométhane (iodure de méthylène ayant une densité de 3,3), le même protocole expérimental peut être suivi pour obtenir deux classes densimétriques : celle des minéraux ayant une densité supérieure à 3,3 (zircon, magnétite...) et celle des minéraux ayant une densité inférieure à 3,3 (carbonates, hornblendes, apatites...).

Enfin, à l'aide d'une loupe binoculaire, la séparation finale, « à la main », des différents minéraux d'intérêt se fait à partir de leurs caractéristiques pétrographiques.

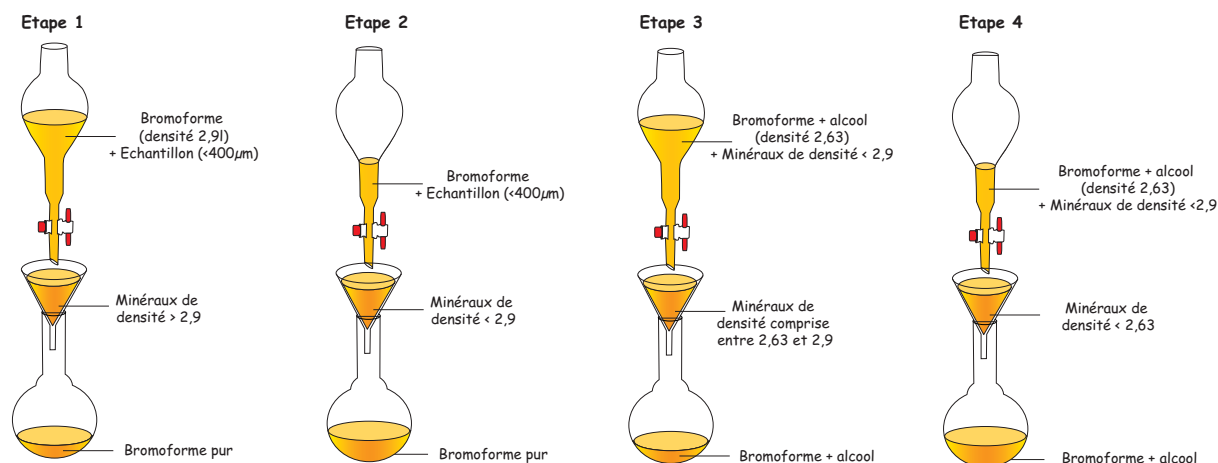


Figure I - 2. Protocole de séparation des minéraux au bromoforme

3.1. Datation par la méthode K-Ar

La datation par la méthode K-Ar a été utilisée pour les échantillons du batholite du Kurupung après séparation de feldspaths potassiques. Ces échantillons ont été analysés par Paul Alexandre au Service d'Isotope d'Argon au Centre Environnemental de Recherches des Universités Ecossaises, Est-Kilbride, Royaume-Uni.

Le potassium a 3 isotopes : ^{39}K , ^{40}K et ^{41}K . Seul le ^{40}K est radioactif. La désintégration du ^{40}K suit plusieurs voies qui sont schématisées dans la Figure I - 3. Le ^{40}K donne du ^{40}Ca à 88,8 % par émission β^- à partir du noyau, ce qui a pour résultat de le transformer en proton, et donne du ^{40}Ar à 11,2 % par création d'un neutron ou par capture électronique sans émission gamma. (Roth et al., 1985) (Figure I - 4).

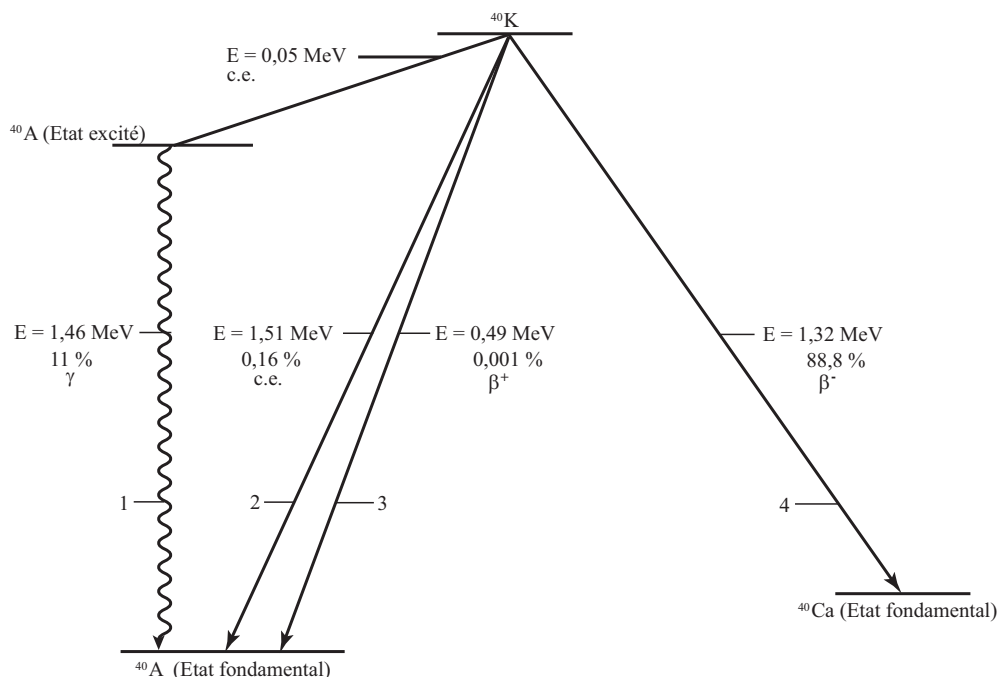


Figure I - 3. Schéma de désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar et en ^{40}Ca . c.e = capture électronique (Harrison et McDougall, 1982 ; Roth et al., 1985)

La datation par la méthode K-Ar repose sur plusieurs hypothèses (*Roth et al., 1985*):

- la composition isotopique du potassium est identique quelque soit le système considéré,
- l'argon dans le système a deux origines : radiogénique ou atmosphérique,
- le système est resté clos vis-à-vis du potassium et de l'argon depuis l'évènement géologique qu'on veut dater,
- aucun excès d'argon n'a été introduit dans le minéral, soit au moment de sa formation, soit au moment d'un évènement métamorphique subséquent ; donc l'argon initial est négligeable.

Remarque : Si la roche subit une altération hydrothermale, le lessivage peut provoquer une perte de potassium qui implique l'obtention d'un âge plus vieux que l'âge réel de la roche. Si le minéral subit un réchauffement au dessus d'une certaine température pendant une certaine durée (température de fermeture), il peut perdre une partie ou la totalité de l'argon radiogénique formé.

Le protocole expérimental permettant l'acquisition de la composition isotopique en Ar de chacun des échantillons est décrit ci-après. La méthode ainsi utilisée est celle de la dilution isotopique, avec comme traceur ^{38}Ar et des mesures qui sont faites grâce à un spectromètre de masse modifié MAP 215-50.

Chaque échantillon est divisé en 3 lots de poudre qui sont pesés et enveloppés dans des feuilles de cuivre ultra-pur à 99,999 %. Chaque lot est ensuite chargé dans un tube en verre contenant un standard (HDB1, Berne 4m et GL0). Ce standard est aussi utilisé pour le calibrage du spectromètre.

Les tubes contenant les poudres sont ensuite chauffés sous vide dans un four à environ 1530°C pendant 10 minutes afin de réaliser une fusion totale des poudres et une homogénéisation avec le traceur. La fusion de chaque échantillon libère un gaz, gaz qui est épuré de l'eau et des hydrocarbures grâce à la combinaison de Zr-Al GP50 (250 - 300°C) et de zéolite refroidi à -78°C, associée à un piège d'acétone sec.

Le traceur ^{38}Ar est alors représenté par un système calibré où une quantité connue de ^{38}Ar peut se mélanger au gaz témoin.

Une purification complémentaire de l'échantillon est ensuite réalisée permettant d'enlever tous les derniers gaz actifs. Après nettoyage, l'échantillon est analysé dans le spectromètre de masse MAP-215 où chacun des cinq isotopes d'argon est mesuré.

Une discrimination de masse instrumentale a été vérifiée par analyse de l'air avant chaque échantillon. De plus, les niveaux de bruit de fond de l'argon sont surveillés par analyses concourantes des blancs du spectromètre de masse.

Les âges K-Ar sont alors calculés en utilisant les constantes de désintégration de Steiger et de Jager (1977) (*Figure I - 4*) après avoir corrigé les biais analytiques dus à la présence d'argon atmosphérique.

	Nouvelles constantes (STEIGER et JAEGER, 1977)	Anciennes constantes (WETHERILL, 1966)
$\lambda^{40\epsilon}$	$0,581 \times 10^{-10} \text{ an}^{-1}$	$0,585 \times 10^{-10} \text{ an}^{-1}$
$\lambda^{40\beta}$	$4,962 \times 10^{-10} \text{ an}^{-1}$	$4,72 \times 10^{-10} \text{ an}^{-1}$
^{39}K	93,2581 %	93,08 %
^{40}K	0,01167 %	0,0119 %
^{41}K	6,7302 %	6,91 %
^{40}A	99,600 %	} argon atmosphérique
^{38}A	0,063 %	
^{36}A	0,337 %	
$\left(\frac{^{40}\text{A}}{^{36}\text{A}_{\text{atmosph.}}} \right) = 295,5$		

Figure I - 4. Constantes utilisées pour le calcul des âges K-Ar. (Roth et al., 1985)

3.2. Datation par la méthode U-Pb

Les géochronomètres U-Th-Pb sont probablement les plus précis pour la datation d'échantillons d'âge vieux (c'est-à-dire supérieur à 30 millions d'années). Trois couples chronométriques peuvent être considérés : $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$ et $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$.

La datation par la méthode U-Pb est utilisée principalement dans le cas de système contenant initialement peu ou pas de plomb (plomb initial ou plomb dit commun), tel que les zircons. La méthode de la Concordia est alors utilisée.

L'uranium (U^{4+}) et le thorium (Th^{4+}) quittent très difficilement le réseau cristallin du zircon, cependant le minéral hôte est très riche en radioéléments et sa métamictisation permet le lessivage de l'uranium. Le plomb (Pb^{2+}) quitte lui plus facilement le réseau cristallin du zircon du fait de son rayon ionique beaucoup plus élevé que celui de Zr^{4+} . L'importance de cette perte dépend de la taille du minéral, de son degré de métamictisation, de son âge, de la nature des fluides lors de l'évènement thermique.

Le zircon est l'un des minéraux les plus résistants aux processus géologiques. L'altération météorique peut parfois être une cause d'une discordance (Stern et al., 1966). L'analyse de zircons néoformés dans les systèmes hydrothermaux peut permettre de dater les évènements hydrothermaux. Dans le cas des zircons du Guyana et d'Ukraine, la datation par la méthode U-Pb a permis de déterminer l'âge du batholite du Kurupung (zircon magmatique), l'âge des granites du district de Kirovograd - Novoukrainsk. La datation des pechblendes du batholite du Kurupung a permis la datation de la minéralisation uranifère.

Afin de pouvoir dater les systèmes magmatiques et hydrothermaux des sites du Guyana et d'Ukraine, les analyses ont été faites, au CRPG, par les microsondes ioniques CAMECA IMS 1270 (analyses sur les zircons magmatiques et hydrothermaux des échantillons du Guyana et d'Ukraine) et 3F (analyses U-Pb et REE sur la pechblende des échantillons du Guyana).

- La **microsonde ionique CAMECA IMS 1270** utilise alors un faisceau d'ion primaire d' O_2^- accéléré à 13 kV avec une intensité de 10 nA (*Deloule et al., 2002*). La taille du spot est de 25 μm . Les détections se font en monocollection sur un multiplicateur d'électrons et les mesures sont faites sur 15 cycles (environ 35 minutes) avec une résolution de masse de ~ 4000 . L'intensité du signal sur ^{206}Pb des échantillons est de l'ordre de 9880 (en moyenne) pour une intensité de 2177 (en moyenne) pour le standard. Les données analytiques seront corrigées du fractionnement instrumental à l'aide d'un standard, « zircon 91500 », daté à $1062,4 \pm 0,4$ Ma (*Wiedenbeck et al., 1995*) ; et les corrections faites sur le Pb commun utiliseront les teneurs de ^{204}Pb mesurées, en prenant compte de l'évolution du Pb de *Stacey and Kramers (1975)*.

- La **microsonde ionique 3F** détecte en monocollection à l'aide d'un multiplicateur d'électrons, utilise un faisceau d'ion primaire d' O^+ et un filtrage en énergie « off-set » de -80 V. Pour les analyses U-Pb, l'intensité du courant primaire varie entre 1,5 et 2 nA, avec une taille de spot de 30 μm environ. Les mesures sont faites sur 60 cycles (environ 55 minutes). Pour les analyses REE, l'intensité du courant primaire est d'environ 20 nA. Les mesures sont faites sur 15 cycles (environ 2h15min). Les spectres seront ensuite déconvolués afin de déterminer les concentrations des différentes terres-rares (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

3.3. Les isotopes stables de l'oxygène et du carbone

Les éléments O et C (ainsi que H, N et S) sont souvent les principaux éléments constituant les fluides géologiques importants. Ils permettent ainsi l'étude directe des fluides et des effets des interactions fluide-roche. Ces éléments sont ainsi utilisés comme traceurs pour déterminer la source d'un élément, comme paléothermomètres, ou comme moyens d'étude des mécanismes de diffusion ou de réaction dans les processus géologiques.

Dans le cas de l'étude des échantillons du Guyana et d'Ukraine, les analyses de l'oxygène et du carbone, ont permis de tracer la source du fluide hydrothermal et/ou minéralisateur (météorique, métamorphique, marin...). Les analyses d'échantillons du Guyana ont porté sur le CO_2 des carbonates et l' O_2 des silicates, celles d'Ukraine uniquement sur l' O_2 des silicates. Les analyses d'isotope stable ont été faites à l'Université de Rennes I en collaboration de Philippe Boulvais.

a. La ligne des silicates

La pesée des échantillons est alors la première étape. Pour les analyses des silicates (roches totales, albites, feldspaths potassiques), il faut peser entre 6,70 et 7,70 mg de poudre, quantité délivrant environ 100 $\mu moles$ d' O_2 .

L'eau absorbée sur les échantillons est enlevée en enfermant les échantillons dans un dessiccateur P_2O_5 pendant 3 à 4 jours.

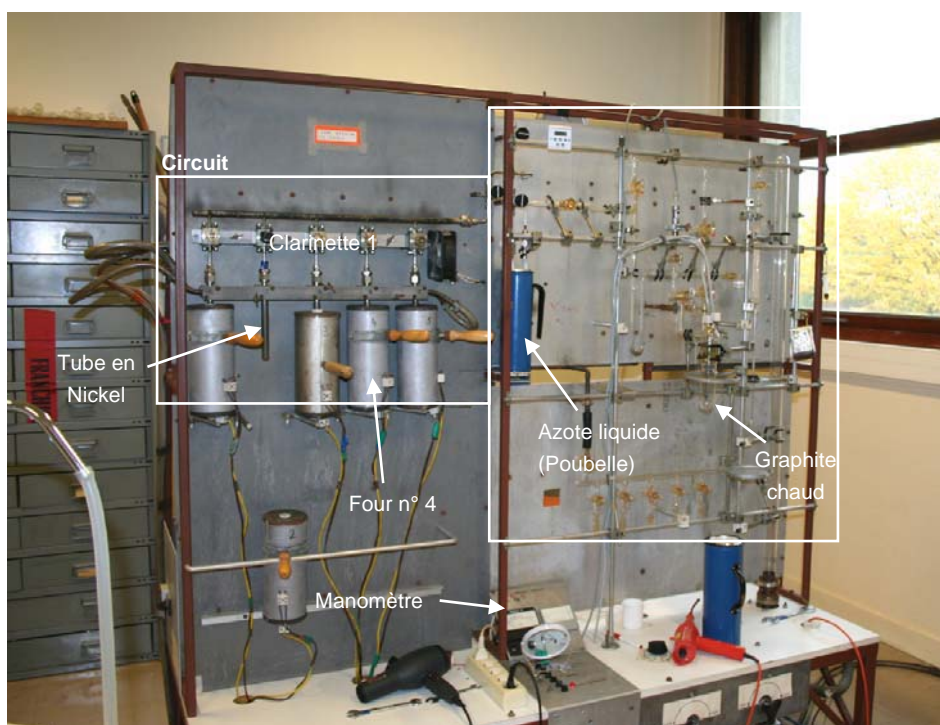


Figure I - 5. Ligne des silicates

Les fours de cette ligne des silicates vont être mis en marche pendant environ une nuit pour être stabilisés à une température approximative de 680°C. Ce temps de chauffe va permettre aux réactions chimiques non terminées des manipulations anciennes de se terminer et ainsi une vidange des gaz résultants pourra être faite. Après vérification des températures, une vidange des circuits en fer (clarinettes et tubes en nickel inclus) et en verre est effectuée en circuit primaire puis en circuit secondaire où la pression du vide est préconisée.

Une fois les fours éteints, les échantillons seront introduits dans leurs tubes respectifs. Avant leur introduction, de l'azote est introduit dans la ligne de façon à avoir une pression plus forte que celle de l'air atmosphérique, il n'y aura ainsi pas d'appel d'air lors de la remise des tubes sur la clarinette et par conséquent les poudres des échantillons ne seront pas aspirés dans la ligne.

Les échantillons introduits, les tubes remis sur la clarinette, du BrF_5 est introduit dans chacun des tubes et réagit avec les poudres (attaque chimique des poudres par le BrF_5) à environ 680°C. Une fois celle-ci finie, les tubes sont refroidis pour piéger les gaz émis.

L'ouverture d'un tube permet alors la détente d' O_2 dans la ligne jusqu'à sa mise en contact avec du graphite chaud dans une enceinte spécifique (Figure I - 5). La réaction $\text{C}_{\text{graphite}} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ opère alors et une fois terminée, on mesure la quantité de CO_2 grâce à un manomètre de mercure (Figure I - 5) et on le récupère dans un tube porte-échantillon. L'analyse isotopique se fait sur un spectromètre de masse triple collection VG Sira 10.

Le facteur de fractionnement à 50°C utilisé est de $\alpha_{\text{CO}_2\text{-Cal}}^{18\text{O}} = 1,009306$ (facteur de Swart *et al.* (1991)). Les incertitudes ont été estimées par duplication des analyses du standard NBS 28 (quartz). Elles sont de $\pm 0,2$ pour l'oxygène dans les silicates.

La ligne des carbonates :

Pour les analyses des carbonates, il faut qu'il y ait dans la poudre pesée 8 à 10 % de carbonate (la pesée est donc fonction de la teneur en calcite de la roche totale).

Dans un tube à deux embouts, l'échantillon est introduit et mis en contact avec du H₃PO₄ sous forme de liquide déshydraté. Une fois que chaque tube a été remplacé sur la ligne où le vide a préalablement été fait, la ligne (tubes inclus) est mise sous vide en pompage secondaire.

Chaque tube est ensuite placé dans un bain marie à une température de 50°C activant la réaction chimique suivante : $3 \text{CaCO}_3 + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Une fois la réaction chimique terminée, les échantillons sont remplacés sur la ligne. Le CO₂ est ensuite récupéré dans un tube en verre et analysé par le spectromètre de masse triple collection VG Sira 10.

Les incertitudes ont été estimées par duplication des analyses du standard NBS 19 (calcaire). Elles sont de ± 0,15 pour l'oxygène dans les carbonates et ± 0,1 pour le carbone dans les carbonates.

Références

Debon F. and Le Fort P. (1983). A chemical - mineralogical classification of common plutonic rocks and associations: Earth Sciences, 73: 135-149

Debon F. and Le Fort P. (1988). A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations : principles, method, applications: Bulletin de minéralogie, 111: 493-510

Deloule E., Alexandrov P., Cheilletz A., Laumonier B. and Barbey P. (2002). In situ U-Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: the Canigou orthogneisses, International Journal of Earth Science (Geologisches Rundschau) 91: 398-405.

Harrison T.M. and McDougall I. (1982). The thermal significance of potassium feldspar K-Ar ages inferred from $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum results. Geochimica et Cosmochimica Acta , 46: 1811-1820.

Poty B., Leroy J., Jachimowicz L. (1976). Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de microthermométrie Chaixméca. Bulletin de Liaison de la Société française de Minéralogie et Cristallographie, 99: 182-186.

Roth E., Poty B. and Ménager M.T. (1985). Méthodes de datation par les phénomènes nucléaires naturels applications. éd. Masson, 631 p.

Stacey J.C. and Kramers J.D. (1975). Approximation of terrestrial lead isotopes evolution by a two stage model, Earth and Planetary Science Letters, 26: 207-221.

Stern T.W., Goldich S.S. and Newell M.F. (1966) Effects of weathering on U-Pb ages of zircon from Morton Gneisse, Minnesota. Earth Planetary Science Letters, 1: 369-371.

Swart P.K., Burns B.J. and Leder J.J (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 86: 89-96.

Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Von Quadt A., Roddick J.C. and Spiegel W. (1995). Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses, Geostandards Newsletter, 19: 1-23.

*DEUXIEME PARTIE : Métasomatose
sodique et minéralisations uranifères dans
le bouclier Ukrainien : exemple du district
de Kirovograd - Novoukrainsk*

**Sodium metasomatism in the Michurinka uranium ore
deposit of the Kirovograd - Novoukrainsk district**

Sandrine CINELU ¹, Michel CUNEY ¹, Alexander EMETZ ²,

Olivier VANDERHAEGHE ¹, Philippe BOULVAIS ³

¹ *G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France*

² *Institute of Geochemistry Mineralogy and Ore Formation 34 Palladinaa v; Kiev - 142 Ukraine*

³ *Géosciences Rennes - UMR CNRS 6118, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 35042 Rennes
Cedex, France*

Abstract: Situated in the Ukraine (East European Shield), the Kirovograd - Novoukrainsk district is the host of large Paleoproterozoic uranium mineralization associated with sodium metasomatism developed at a regional scale. This district, constituted by an Archaean to Paleoproterozoic basement, is characterized by migmatitic paragneisses and intrusive granitic plutons comprising the Kirovograd metaluminous porphyric biotite-amphibole granites and peraluminous biotite-garnet granites, and the Novoukrainsk biotite-garnet highly potassic granite dated at 2047 ± 19 Ma by U-Pb on zircon.

Textural analysis of these granites reveals the relative chronology of the alteration paragenesis associated with sodium metasomatism. At first, quartz dissolution is followed by K-feldspar and plagioclase replaced by albite (albitization) owing to exchange between K^+ and Na^+ , and Ca^{2+} and $2 Na^+$. It continues with the crystallization of albite, pyroxene (diopside and hedenbergite), epidote and calcite in the cavities left by quartz leaching. The uranium mineralization associated with this hydrothermal alteration comprises uranium oxides (uraninite) and titanium - uranium oxides (brannerite) crystallized in the quartz dissolution cavities as well as in microfractures. This process is moreover associated with Zr mobility characterized by hydrothermal zircon or Zr solid solution crystallized around magmatic zircon, monazite and in microfractures. The $\delta^{18}O$ value calculated for a fluid equilibrium with albite ranges from 2.2 to 2.9 ‰ at 350°C, and 3.1 and 3.8 ‰ at 400°C and suggests a surface-derived water partially equilibrated with the crust during its circulation.

To account for these observations, we propose a model implying the percolation of a hydrothermal fluid (with a low salinity (0 to 1.9 wt % equiv. NaCl) and a homogenization temperature superior to 357°C). These fluids percolate from the surface to the granitic pluton guided by shear zone and then fractures affecting the granitic and metamorphic rocks. The fluid temperature increases during its infiltration into the crust. These hydrothermal fluids transport U and Zr leached from an easily soluble source represented by the Paleoproterozoic uranium rich peraluminous granites, then dequartzify and albitize the host rocks.

Albitization, quartz dissolution and Zr transport suggest that alkaline fluids are responsible for the metasomatic alteration and that the fluids had elevated Na^+/K^+ and Na^+/H^+ , relatively high f_{O_2} (hematization of the feldspars). Mass balance calculations indicate that alteration involved addition of large amounts of sodium, and the removal of SiO_2 and K_2O

Keywords: uranium, mineralization, dequartzification, albitization, high-K granite, Kirovograd

1. Introduction

Sodium metasomatism is a hydrothermal alteration process leading to the replacement of K-feldspar (orthoclase) or plagioclase by albite through simple cationic exchange between K^+ and Na^+ or between Ca^{2+} and $2 Na^+$, and a new formation of albite in vugs left by quartz dissolution (Cathelineau, 1986).

This hydrothermal alteration process is found in a large number of geological environments (sedimentary (Polito, 2007), metamorphic (Smirnov, 1977) to plutonic (Boulyvais et al., 2007)) but also in uranium ore deposits and more particularly in large uranium Proterozoic districts where sodium metasomatism affects large volumes of granitic or metamorphic rocks such as at Lagoa Real in Brazil (Neoproterozoic, Sao Francisco craton, Maruéjol, 1989), Xihuashan in China (Jurassic, South Jiangxi, Maruéjol et al., 1990), Krivoi Rog in Ukraine (Paleoproterozoic, Ukrainian Shield, Smirnov, 1977), or small volume such as Espinharas in Brazil (Proterozoic, Paraiba, Porto da Silveira et al. 1991) and of Kitongo in Cameroun (Proterozoic, Benue district, Oesterlen and Vetter, 1986).

Sodium metasomatism is also confined to fractures as the albite-uraninite veins developed in sediments metamorphosed in very low grade at Mistamisk (Proterozoic, Labrador Trough, Kish and Cuney, 1981) and the Otish Mountains (Proterozoic, Otish basin, Ruhlmann et al., 1986).

The aim of this study is to characterize sodium metasomatism in the uranium ore deposit of the Kirovograd-Novoukrainsk (Ukraine) based on (i) petrologic and geochemical studies, associated to (ii) a characterization of the hydrothermal mineralizing fluids responsible for this alteration process. These data lead to the elaboration of a metallogenic model for U mineralization.

2. Geological context

The sodic metasomatism uraniumiferous province of Ukraine is localized in the Sarmatia craton, assembled to the Fennoscandia and the Volgo-Uralia cratons to form the East European shield (Figure II - 1) (Bogdanova et al., 1996; 2005). The Sarmatia craton (3.7 - 1.7 Ga) comprises Archaean granulite-greenstone belts and Paleoproterozoic domains (mobile belts) (Claesson et al., 2006). The Sarmatia craton is subdivided into N-S trending domains separated by suture zones marked by steeply dipping shear zones (Claesson et al., 2006). These domains have distinct tectonic-metamorphic histories until the Paleoproterozoic. The Sarmatia craton is cut by Rapakivi granites aged of 1.8 Ga. This region formed a stable craton after the Proterozoic except for the formation of a 6 km deep rift, the E-W trending the Devonian - Cenozoic Dniepr - Donetsk basin.

The uranium ore-deposit associated with the sodium metasomatism in Ukraine is localised, according to the nomenclature of Claesson et al. (2006) in the Kirovograd Archaean - Paleoproterozoic domain (Figure II - 2) situated in between two major suture zones: the Bol'shoi - Krivoi Rog suture zone to the East and the Golovanevsk suture zone (Odessa) to the West. The contacts between the

Kirovograd domain and the suture zones are marked by the Krivorozhsk fault to the East and Bug-Mironovsk fault to the West (Figure II - 2a).

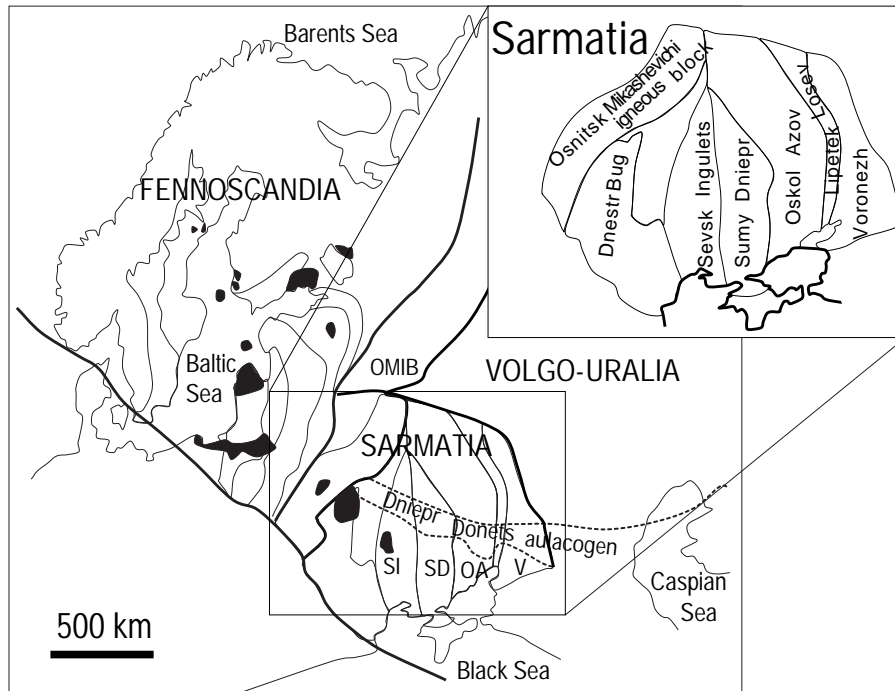


Figure II - 1. The position of the cratonic Sarmatia craton in relation to the Fennoscandia and Volgo-Uralia cratons. Inserted in, the detailed map of crustal domains composing Sarmatia. The ages of the main geological domains are: Sevsk-Ingulets (2.1 Gy), Sumy-Dniepr, Oskol-Azov (3.3 - 2.6 Gy) and Voronezh (2.1 - 2.0 Gy). The rapakivis granites are in black.

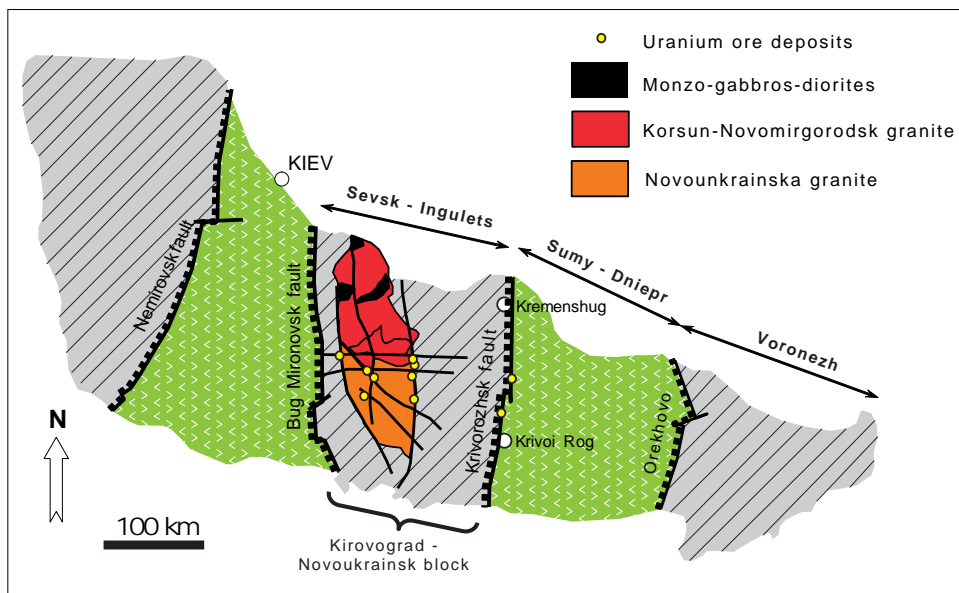


Figure II - 2a. The Sevsk-Ingulets block and the major suture zones: Bol'shoi - Krivoi Rog (at the East) and Odessa (at the West), delimited by the Krivorozhsk fault and the Bug-Mironovsk fault respectively (modified from Tarasov, 2004)

KIROVOGRAD GEOLOGICAL MAP
 (modified after Kirovograd geological map at scale : 1:50 000)

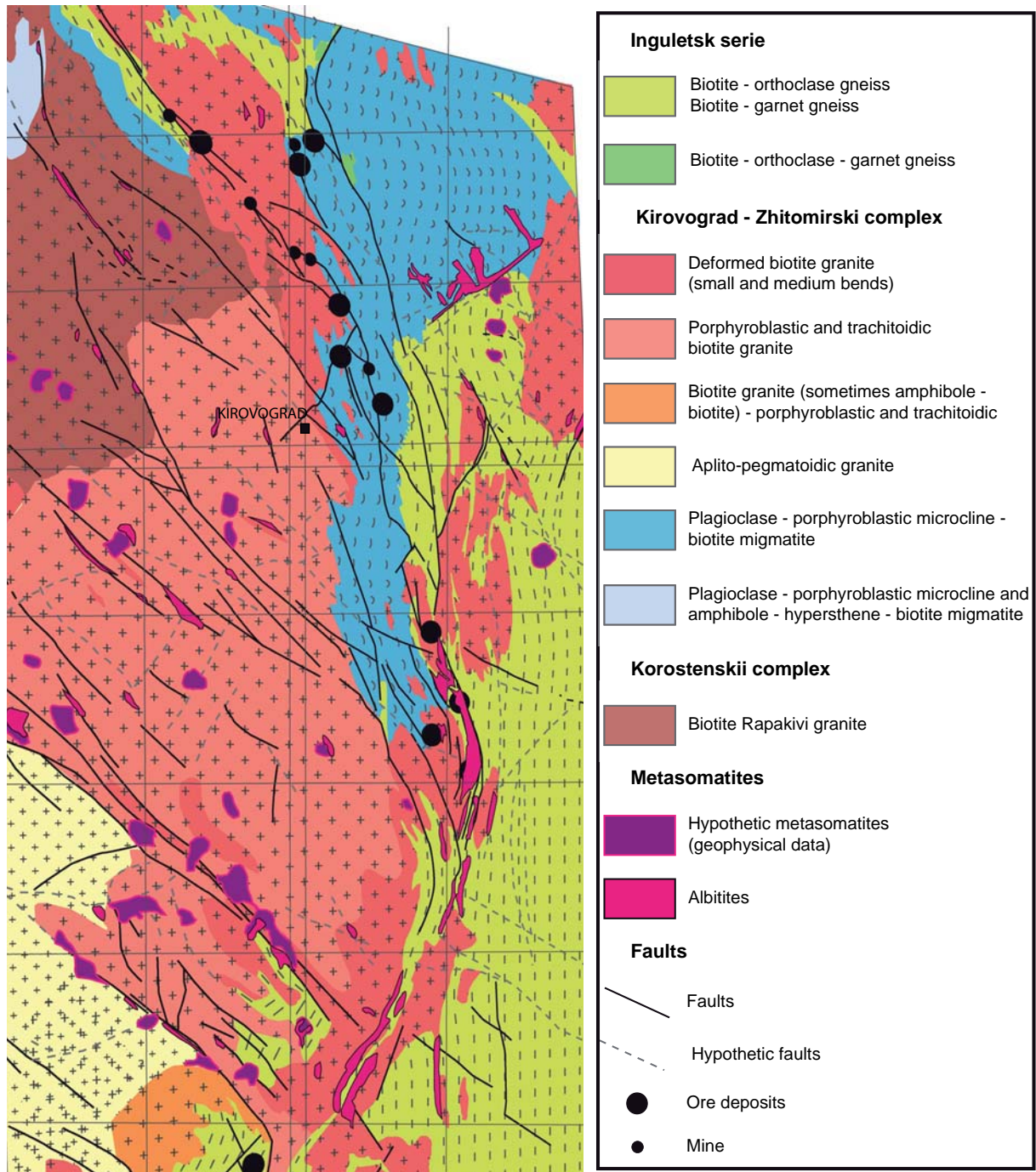


Figure II - 2b. Kirovograd geological map (modified from the Kirovograd geological map at scale 1: 50 000)

The Kirovograd Archaean - Paleoproterozoic domain comprises flyschoid metasediments of the Ingulo-Ingulesk formation (granulite to amphibolite facies) (Claesson *et al.*, 2006), calc-alkaline metavolcanic rocks, monzonitic rocks, biotite gneiss and migmatites. In the Central Ukrainian uranium ore district the uranium deposits are located along deeply rooted North-South trending tectonic contacts having polyphased history, and extending over several tens of kilometres. Sodium metasomatism is developed sporadically along and in the vicinity of these structures along sections reactivated from ductile to brittle conditions. (Figure II - 2b)

The uranium ore deposits of the Central Ukrainian uranium ore district are localized along the following major tectonic contacts:

(i) The Krivorozhsk lineament occurs at the eastern border of the Kirovograd domain. The Krivoi Rog city is located on this structure. The first uranium ore deposits associated to the sodium metasomatism, Zheltorechenskoe and Pervomaiskoe, were discovered at the end of 1940s (Tarasov, 2004) in the Krivoi Rog metasedimentary formations (quartzites, quartzites with magnetite, amphibolites, schists with magnetite - amphibole, metapelites, talc-schists, marbles). These metasedimentary formations host large iron-rich ores of banded iron formation type.

(ii) The Kirovograd lineament is developed at the margin between a metamorphic and migmatitic rock package intruded by elongated discontinuous bodies of the Kirovograd - Zhitomirsky granites, rich in restitic inclusions and the nearly circular Kirovograd plutonic complex (Figure II - 2) dated by U-Pb on zircon at 2042 ± 31 Ma by Emetz *et al.* (2007).

(iii) The Novokonstantinovk lineament has contiguous faults dips to the East at angles of 40° - 55° with a general submeridional strike in plan with a changement of N-NW (340° - 350°) in the South and N-NE (10° - 15°) in the North (Tarasov, 2004). Along these faults, granites undergo a greenschist facies alteration and haloes of sodic metasomatites are developed. The Lesnoye and Dokuchayevka ore deposits are localised along this structure. The zoned metasomatic alteration affects the biotite-garnet granites and garnet-biotite gneisses of Novoukrainsk (Figure II - 3 and Figure II - 4). Metasomatic zones grade from an external syenite zone to an internal albitite zone. The mineralizations are distributed unevenly in these zones but are predominantly concentrated in the albitite zone.

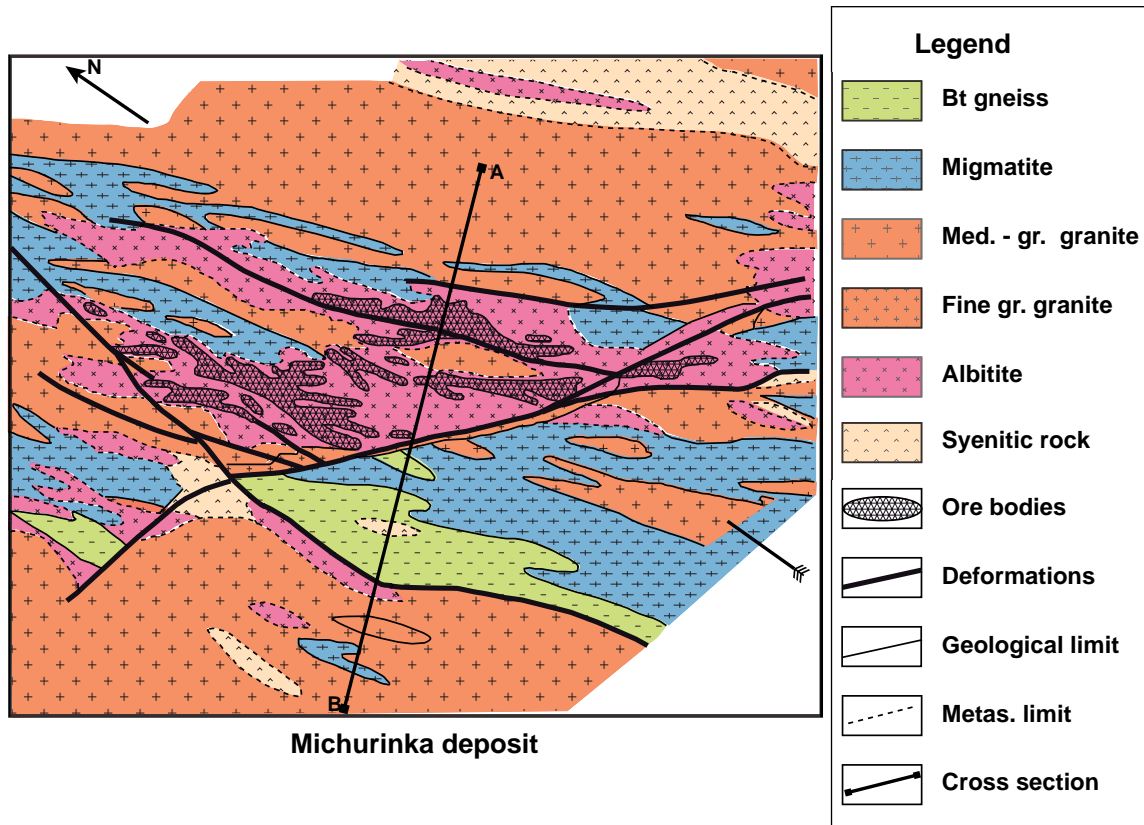


Figure II - 3. Geological map of Michurinka ore deposit (modified form Shcherbak and Bobrov (2005))

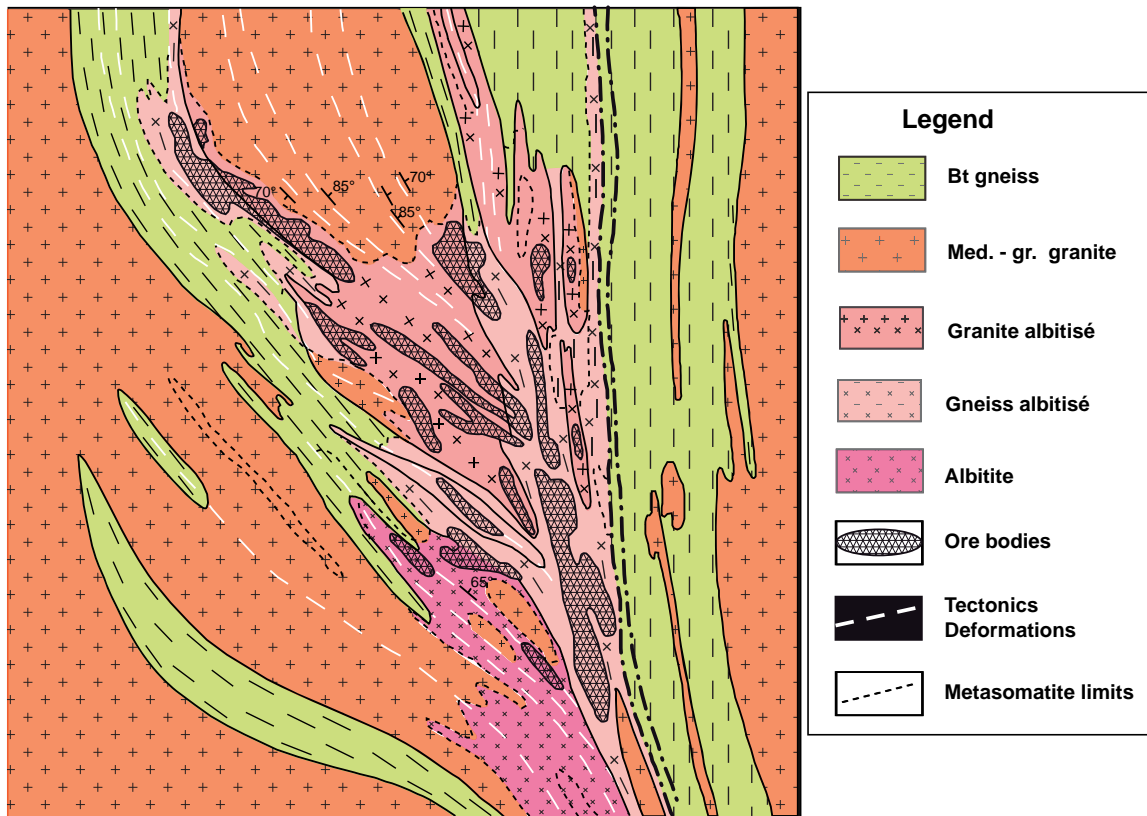


Figure II - 4. A-B cross section of Michurinka map (form Shcherbak and Bobrov (2005))

3. Analytical techniques

This study is based on 26 samples of the Kirovograd-Novoukrainsk district (*Table II - 1*). Petrographic and mineralogical observations have been performed by transmitted and reflected light optical microscopy, associated with a Scanning Electron Microscope (S.E.M HITACHI) coupled with a Dispersion of Energy Spectrometer (EDS) (SCMEM, Vandoeuvre-lès-Nancy, France), and electronic microprobe CAMECA SX 100 (equipped with 5 spectrometers, using the scanning electron microscope to visualize complex zonings and mineral phases, and coupled with the analysis by dispersion of X-ray wavelength). Specific chemical analyses were made on feldspar, epidote, pyroxene, chlorite, zircon and U-minerals.

Trace elements concentration have been obtained using the Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) of SARM laboratory (CRPG-CNRS, Nancy, France), which is associated with ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry) for major elements of the whole rock.

Fluid inclusions in neofomed crystals of albite (sample KVG-07-06) have been studied by microthermometry using the R-CHAIX M.E.C.A coupled with Raman spectroscopy in order to characterize the gas phases (G2R laboratory, Nancy, France). The fluid salinity is calculated from table of Bodnar (*1993*).

Stable isotope analyses have been performed at the University of Rennes 1 by Philippe Boulvais. Silicates minerals and whole rocks have been analysed by conventional fluorination with BrF₅. Uncertainties, estimated by replicate analysis of reference standard NBS 28 (quartz) are about ± 0.2 for oxygen in silicates

The ion microprobe CAMECA IMS 1270 at CRPG in Nancy has been used for dating magmatic and hydrothermal zircon grains of the Kirovograd-Novoukrainsk district. Magmatic zircons homogenous zones have been determined with the SEM, as well as the best zones of hydrothermal zircons. The ion microprobe uses an O₂⁻ primary ion beam accelerated at 13 kV with an intensity of 10 nA (*Deloule et al., 2002*). The ion microprobe has a spot of 15 μ m. Analytical data were corrected for instrumental fractionation using the 91500 zircon standard which dated at 1062.4 ± 0.4 Ma (*Wiedenbeck et al., 1995*). Corrections for common lead use the measured ²⁰⁴Pb content and take into account the Stacey and Kramers (*1975*) lead evolution.

Samples	Location	Rock type
KVG-07-01	Michurinka underground mine	Foliated mineralized Albitite
KVG-07-02		Granite/gneiss Contact
KVG-07-04		Albitized migmatite/gneiss contact: gneiss:
KVG-07-05		Albitized migmatite/gneiss contact : migmatite
KVG-07-06		Albitized pegmatite
KVG-07-07		Calcsilicate
KVG-07-08		Biotite gneiss
KVG-07-09		Mine dumps
KVG-07-10	Layered migmatitic biotite gneiss	
KVG-07-11	Red potassic syenite	
KVG-07-12	Gray Kirovograd Granite	
KVG-07-13	Purple syenite	
KVG-07-14	Ingul River bridge	Foliated porphyritic biotite granite
KVG-07-15	Kapustjanka open pit	Granite/greenish Novoukrainsk rock contact
KVG-07-16		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-17		Greenish Novoukrainsk rock/granite contact
KVG-07-18a		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-18b		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-19		Potassic granite Novoukrainsk
KVG-07-20		Voinovka open pit
KVG-07-21	Greenish Novoukrainsk rock	
KVG-07-22	Potassic granite	
KVG-07-23	Subotsi open pit	
KVG 07-24a		Biotite-sulphide gneiss + Apatite
KVG 07-24b		Biotite-sulphide gneiss + Apatite
KVG-07-25	Bobrinets road	Biotite-garnetgranite with restite
KVG-07-26		Biotite-garnet granite with restite

Table II - 1. Location of Kirovograd - Novoukrainsk samples

For more facilities, the sample names are shortened in diagrams; then, for example, the KVG-07-01 is "01" in the Q vs. P diagram.

4. Petrography and geochemistry of the Kirovograd - Novoukrainsk granite - gneiss complex

The Kirovograd - Novoukrainsk granite-gneiss complex corresponds to the Kirovograd plutonic complex and the Novoukrainsk plutonic complex.

4.1. The Kirovograd granites

The Kirovograd pluton (*Figure II - 6a*) form elongated discontinuous bodies intrusive in migmatitic gneisses and are locally intensively deformed. They are represented by biotite ± amphibole porphyric granite corresponding to metaluminous mildly potassic calc-alkaline granites and by biotite ± garnet granite richer in biotite and enclosing abundant restitic inclusions corresponding to peraluminous granodiorites (*Figure II - 6b*).

The Kirovograd calc-alkaline granites are composed of biotite - amphibole - quartz -feldspar matrix, enclosing subeuhedral potassic feldspars phenocrysts (microcline, microperthite, orthoclase, about 1 cm). Subeuhedral plagioclase and K-feldspar crystals are locally altered in sericite or damouritized. Quartz forms xenomorphic to subeuhedral about 1cm large crystals and present a strong granoblastic polygonal texture in KVG-07-12 (without amphibole crystal). Biotite xenomorphic crystals (about 400 µm) are characterized by intracrystalline deformation and are partly transformed into chlorite. They contain zircon crystals with a halo of disintegration. Amphibole occurs as euhedral to subeuhedral crystals of 400 µm (KVG-07-14).

Accessory minerals are represented by zircon, monazite, pyrite and chalcopyrite.

The peraluminous granodiorite comprises a biotite - grenat - quartz - feldspars matrix enclosing subeuhedral to xenomorphic potassic feldspar phenocrysts with Carlsbad twinning (microcline, about 1 cm). These phenocrysts are altered in sericite. Quartz occurs as corroded xenomorphic crystals (about 3 mm) with a rolling extinction. Myrmekites are visible in these rocks. Biotite occurs as large subeuhedral crystals (about 3 mm) partly transformed into chlorite and encloses zircon crystals with a halo of disintegration. Xenomorphic garnet (in KVG-07-25) occurs as fractured crystals of 1 mm. Apatite and zircon are present in these rocks.

The average chemical composition of these granites is: 68 wt % of SiO₂ content, for 3.3 wt % of Na₂O content, and 4.5 wt % of K₂O content, 1.8 wt % of CaO content, and an ignition loss of 0.73 wt %. The U, Th, Zr average contents are: 5.5 ppm for U, 28 ppm for Th and 240 ppm for Zr. (*Table II - 2*)

In the A vs B diagram (*Figure II - 5*), Kirovograd granites have B parameter value up to 100 excepted the KVG-07-12 with a value of 40 (comparatively lower Fe and Mg and Ti content), and A parameter value around 30 except for the KVG-07-14 with a negative value (comparatively higher Ca content). The Kirovograd granites are ferromagnesian and peraluminous rocks.

In the Q vs. P diagram (*Figure II - 7*) these granites have Q value ranges from 140 to 200 and P value ranges from 20 to -40. These values approach those of the reference granite.

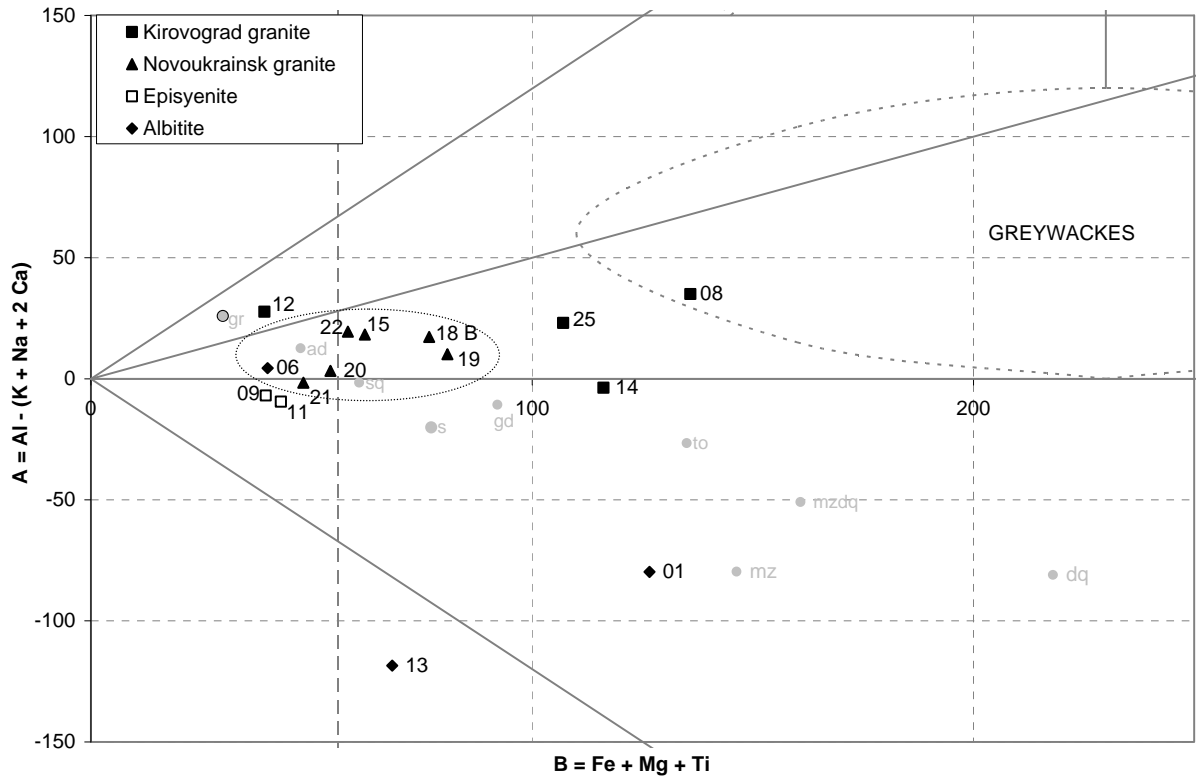


Figure II - 5. A vs. B diagram of Kirovograd - Novoukrainsk samples

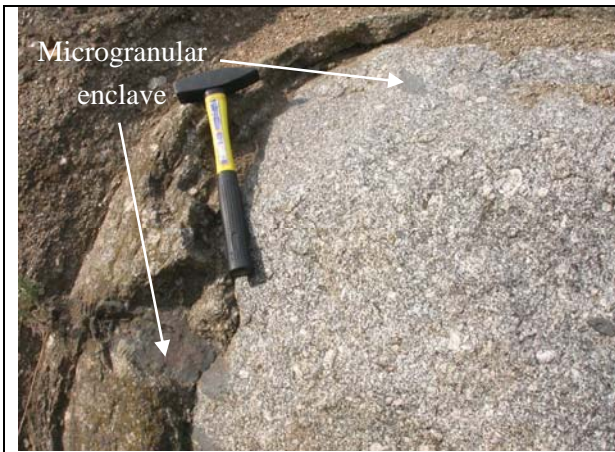


Figure II - 6a. Kirovograd biotite granite with Microgranular enclaves



Figure II - 6b. Zoom on the microgranular enclave in the Kirovograd granite



Figure II - 6c. Novoukrainsk granite

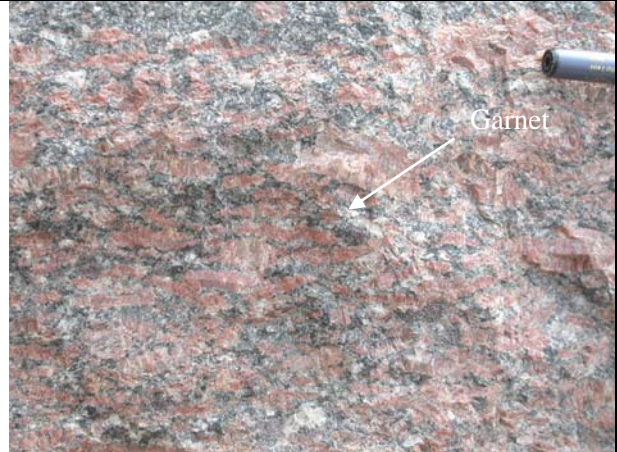


Figure II - 6d. Novoukrainsk granite
(zoom on the garnet)



Figure II - 6e. Feldspar acculimation in Novoukrainsk granite

Figure II - 6. Photographs of Kirovograd - Novoukrainsk granites

Facies	Kirovograd granite				Novoukrainsk granite						Episyenite		Albitite		
	Sample	12	25	8	14	21	20	22	15	18B	19	9	11	1	6
SiO ₂	72.40	68.10	68.20	63.53	72.53	71.75	72.30	69.96	70.65	69.39	66.38	65.26	56.12	65.83	60.13
Al ₂ O ₃	13.88	14.73	13.36	16.90	13.69	13.90	13.93	15.24	13.97	14.08	16.68	17.32	17.29	18.57	17.06
Fe ₂ O ₃	1.78	4.74	5.48	4.96	2.59	2.88	3.24	3.56	4.42	4.54	1.86	2.03	4.97	1.30	4.31
MnO	0.02	0.03	0.05	0.07	0.03	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03
MgO	0.45	1.14	2.28	1.56	0.27	0.36	0.35	0.38	0.41	0.49	0.47	0.50	2.07	0.92	0.37
CaO	1.04	1.84	1.29	3.12	1.40	1.54	1.22	1.55	1.63	1.70	1.44	1.61	4.21	1.13	4.01
Na ₂ O	3.10	3.06	3.19	3.96	2.78	2.84	2.79	3.03	2.78	2.89	4.64	4.84	8.10	9.79	9.58
K ₂ O	5.07	4.79	3.69	4.54	6.16	5.79	5.68	6.01	5.14	5.29	6.28	6.39	0.35	0.18	0.07
TiO ₂	0.23	0.77	0.42	0.61	0.36	0.38	0.36	0.32	0.45	0.48	0.19	0.21	0.52	0.04	0.21
P ₂ O ₅	0.14	0.37	0.12	0.19	0.20	0.22	0.23	0.25	0.31	0.37	0.15	0.15	0.06	0.00	2.70
LOI	0.56	0.75	0.89	0.73	0.75	0.59	0.37	0.26	0.42	0.19	0.82	0.82	4.44	0.97	0.70
Total	98.66	100.32	98.97	100.17	100.76	100.26	100.51	100.61	100.23	99.45	98.91	99.15	98.19	98.76	99.15
Na/K	0.61	0.64	0.87	0.87	0.45	0.49	0.49	0.50	0.54	0.55	0.74	0.76	23.42	53.22	132.99
P	-10.8	-29.6	-47.6	-87.0	16.2	4.0	8.9	2.3	-9.5	-11.2	-41.9	-49.2	-329.2	-332.1	-378.8
Q	181.6	155.5	181.7	91.1	165.3	165.0	176.0	144.3	173.7	159.1	68.1	50.9	-7.6	31.9	-24.5
La	33.43	70.54	41.82	46.17	66.3	72.83	81.14	70.97	92.67	80.02	26.51	29.44	56.25	9.86	5.11
Ce	65.41	148.6	70.42	94.68	140.4	153.9	184.1	150.1	212.4	186.1	51.39	57.36	99.57	20.17	10.43
Pr	8.47	17.34	8.48	10.89	16.52	18.38	22.77	17.69	23.64	23.31	6.77	7.49	12.53	2.95	1.30
Nd	30.49	62.75	29.71	40.92	60.81	67.04	75.33	64.93	86.58	78.8	24.1	27.11	44.53	12.09	5.17
Sm	5.95	10.53	5.24	8.11	11.12	12.66	14.28	12.28	16.24	15.34	4.81	5.22	7.81	4.32	2.34
Eu	0.5	1.2	1.2	1.5	1.1	1.2	1.2	1.1	1.0	1.1	0.4	0.4	1.3	0.4	0.5
Gd	4.19	7.02	3.97	6.66	8.17	9.49	11.03	9.45	12.24	12.03	3.28	3.48	5.81	4.24	3.80
Tb	0.61	0.87	0.57	1.03	1.13	1.37	1.71	1.53	1.97	1.82	0.48	0.48	0.83	0.83	1.02
Dy	3.22	3.83	3.05	5.84	6.01	7.79	10.36	9.61	12.43	10.51	2.38	2.29	4.48	5.23	7.50
Ho	0.58	0.54	0.55	1.09	1.15	1.59	2.22	1.92	2.69	2.04	0.39	0.35	0.82	1.06	1.51
Er	1.64	1.15	1.54	3.05	3.41	4.84	6.99	5.56	7.97	5.52	1.03	0.87	2.35	3.36	4.33
Tm	0.25	0.12	0.22	0.45	0.53	0.74	1.16	0.85	1.22	0.79	0.15	0.12	0.35	0.62	0.68
Yb	1.62	0.67	1.45	2.95	3.76	4.85	8.36	5.42	7.85	5.02	1.01	0.81	2.41	4.71	4.14
Lu	0.24	0.10	0.22	0.43	0.61	0.69	1.28	0.77	1.12	0.76	0.15	0.13	0.38	0.74	0.55
Rb	255.5	204.4	137.7	211	216.9	225.5	231.2	184.5	174.8	246.2	284.6	289.3	24.68	6.81	2.31
Cs	3.34	4.31	9.53	8.01	0.52	0.51	0.66	0.53	0.51	1.22	2.03	2.12	2.68	0.64	0.23
Ba	379.5	1035	982.7	988.2	767	803	789.8	720	662.7	668	397	400.4	250.4	179.6	20.71
Pb	32.36	28.06	21.74	25.45	34.03	34.63	35.30	36.58	34.24	31.37	31.26	30.66	197.61	138.31	104.60
Sr	103.9	190.9	210.8	323.5	110.4	118.1	112.7	123.2	116.3	110.2	152.8	161.4	1843	730.9	686.1
Zn	34.91	89.28	59.46	74.18	57.01	66.36	59.22	36.25	57.04	85.01	23.15	26.47	55.85	12.21	12.5
Co	2.25	7.12	11.89	10.51	2.33	2.57	2.86	3.04	3.86	4.13	1.69	1.68	11.10	2.72	1.07
Cu	<i>nd</i>	14.02	186.9	19.65	11.46	14.35	13.84	12.07	11.95	17.2	3.21	<i>nd</i>	5.03	13.52	4.60
Cr	11.96	29.45	110	40.01	8.95	10.54	17.49	12.18	11.81	13.57	9.62	9.63	81.61	9.91	9.39
Ni	4.91	13.27	44.3	17.15	4.17	4.47	6.44	4.37	4.89	4.36	4.00	6.80	35.84	9.64	5.10
V	8.54	37.61	61.29	57.8	6.99	8.55	8.86	9.64	12.42	12.14	24.19	27.6	38.45	4.60	231.5
Ge	1.29	1.36	1.54	1.59	1.34	1.47	1.63	1.53	1.70	1.67	1.95	2.01	0.64	0.85	0.33
Ga	19.25	22.91	17.78	23.58	21.65	22.94	23.53	22.34	21.03	24.94	20.25	20.91	13.83	21.39	21.12
Nb	10.49	18.06	6.92	11.92	16.7	17.5	16.21	13.58	20.04	24.16	9.452	10.87	13.04	1.365	15.77
Ta	0.72	1.37	0.69	1.41	0.81	0.77	0.71	0.84	1.18	1.40	1.06	1.17	1.27	0.56	1.75
Zr	136	432	152.4	240.6	350.1	354.4	330.6	262.6	511.7	465.7	129.7	149.8	750.1	72.2	359.4
Hf	4.0	9.5	3.9	6.4	9.3	9.6	8.8	7.1	12.1	10.6	3.8	4.3	9.7	0.7	5.8
W	0.63	0.24	0.78	0.85	0.19	0.2	0.18	0.16	0.19	0.16	0.32	0.33	0.28	0.28	0.31
Sn	2.06	1.03	2.46	3.10	0.29	0.28	0.33	0.42	0.35	0.62	4.50	5.38	2.84	0.85	56.75
U	12.88	2.79	3.20	3.26	1.76	1.94	2.12	2.39	3.22	2.46	12.1	11.66	621.5	255.4	576
Th	33.23	35.35	21.04	21.09	35.35	38.26	45.35	42.29	56.56	41.92	26.01	29.14	21.29	13.83	10.24
Y	17.97	14.6	16.64	31.74	31.64	43.58	60.65	54.49	75.21	57.22	12.21	10.77	24.55	34.91	56.01
Th/U	2.58	12.67	6.57	6.46	20.11	19.71	21.35	17.66	17.59	17.05	2.15	2.50	0.03	0.05	0.02

Table II - 2. Chemical analyses of whole rocks and trace elements of Kirovograd-Novoukrainsk district

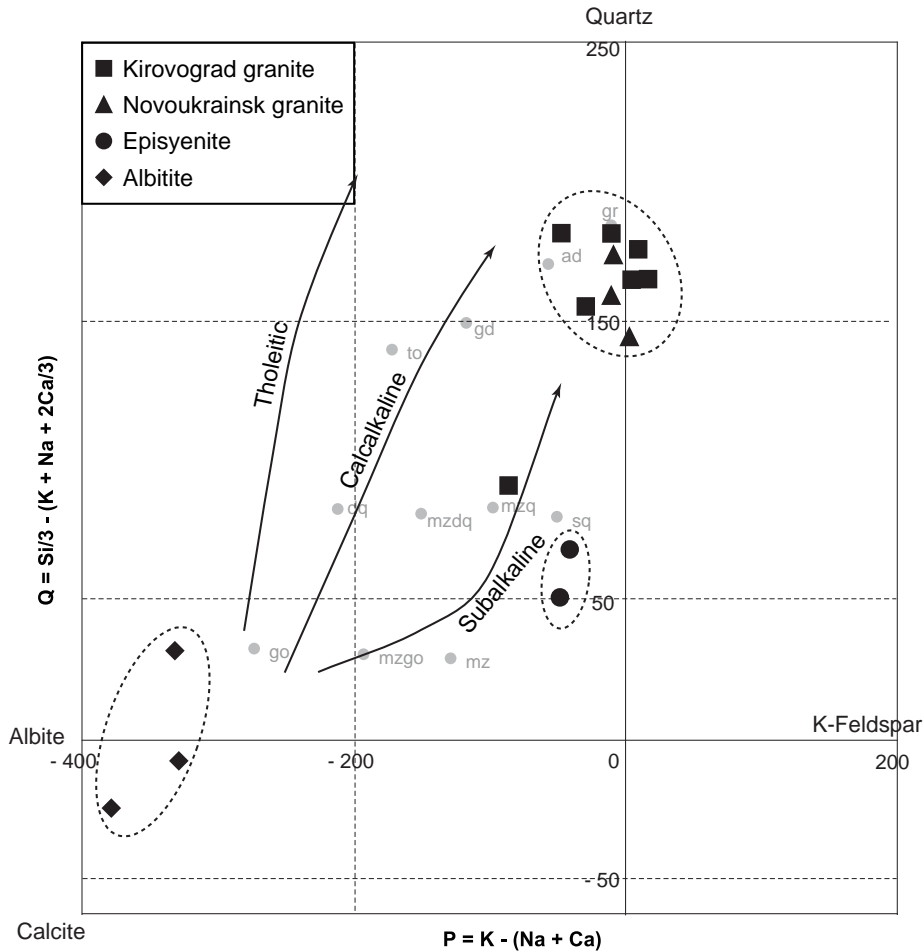


Figure II - 7. Q vs P diagram of Kirovograd - Novoukrainsk granitoids (Debon and Le Fort, 1983, 1988)

4.2. The Novoukrainsk plutonic complex

The Novoukrainsk pluton has a nearly circular shape covers an area of 3500 km² (Tarasov, 2004). The Novoukrainsk granites have been studied and sampled in the large Kapustjanka and Voinovka quarries exploited for decorative stone (Figure II - 8). The dominant facies of the Novoukrainsk pluton is a garnet - biotite - pyroxene granites with red K-feldspar phenocrysts (Figure II - 6c, d and e). This granite is associated with plutonic facies encompassing gabbro-norites, gabbro-monzonites, garnet-biotite and aplite-pegmatitic granites (Esipchuk et al., 1990; Golub, 1992; Emetz et al., 2007).

The Novoukrainsk pluton contains also smaller bodies of dark greenish plutonic rocks which were defined sometimes as monzonites in previous rock. The elongated potassic feldspars (size of 5-7 cm long/ 1-2 cm large) are locally concentrated in layers (Figure II - 6e), and define a shallow dipping magmatic foliation (Figure II - 6d).

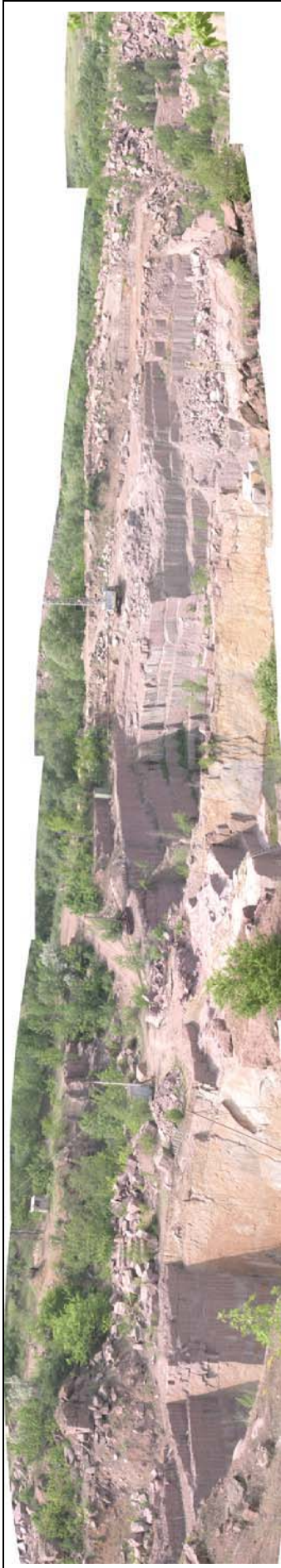


Figure II - 8a. Kapustjanka quarry



Figure II - 8b. Voinovka quarry

Figure II - 8. Kapustjanka and Voinovka quarries

The red Novoukrainsk granites (as KVG-07-19 sample), defined as biotite-garnet potassic granite, are mainly constituted by elongated (around 1.5 cm), euhedral, pink-red, K-feldspar (sometimes Carlsbad twinned crystal, perthites), euhedral to xenomorphic quartz (up to 1 cm large), large xenomorphic plagioclase crystals, poecilitic euhedral garnet (red-brown, 5 mm large, almandine), subeuhedral chloritized biotite, metamict zircon, monazite (~ 100 µm) and iron oxides (magnetite, ilmenite), titanium dioxides and rare pyrite. Some myrmekitic textures are locally developed between quartz and orthoclase. (*see "Charnockitization" of Novoukrainsk granitoidic complex*)

The greenish Novoukrainsk "monzonite", presents globally the same mineralogy except for the K-feldspars rims developed around garnet (samples KVG-07-18A and KVG-07-15), the abundance of myrmekite structures forming sometimes a matrix, the biotite alteration into hypersthene and the change of coloration of the feldspar from red to dark green colour owing to the reduction of iron. (*see "Charnockitization" of Novoukrainsk granitoidic complex*).

The average chemical composition of the Novoukrainsk granites is: 71 wt % of SiO₂ content, for 2.90 wt % of Na₂O content, and 5.7 wt % of K₂O content, 1.5 wt % of CaO content, and an ignition loss of 0.4 wt %. The U, Th, Zr contents are: 2.3 ppm for U, 43.3 ppm for Th and 379.2 ppm for Zr with an unchanging Th/U ratio with the charnockitization. (*Table II - 2*)

These granites have the same ranging of Q and P values of the Kirovograd granites (Figure II - 7). In the A vs. B diagram (*Figure II - 5*), these granite are less ferromagnesian than Kirovograd granites and have B parameter values ranges from 48 and 81, and an A parameter value from -1 to 20. These rocks are also peraluminous rocks.

5. Petrography and geochemistry of altered - mineralized rocks

Altered mineralized plutonic rocks were sampled in the Michurinka mine at 300 m of depth (*Figure II - 9*). The Michurinka ore deposit is composed by 3 underground mines (under the Kirovograd town and its suburbs) connected by a rail system of 6 km for transporting the ore. The metasomatized alteration and uranium mineralization are aligned along a N170 trend. This alteration is developed to the expense of granites and migmatites of the Kirovograd plutonic complex. Rocks having undergone the sodium metasomatism have a red colour.

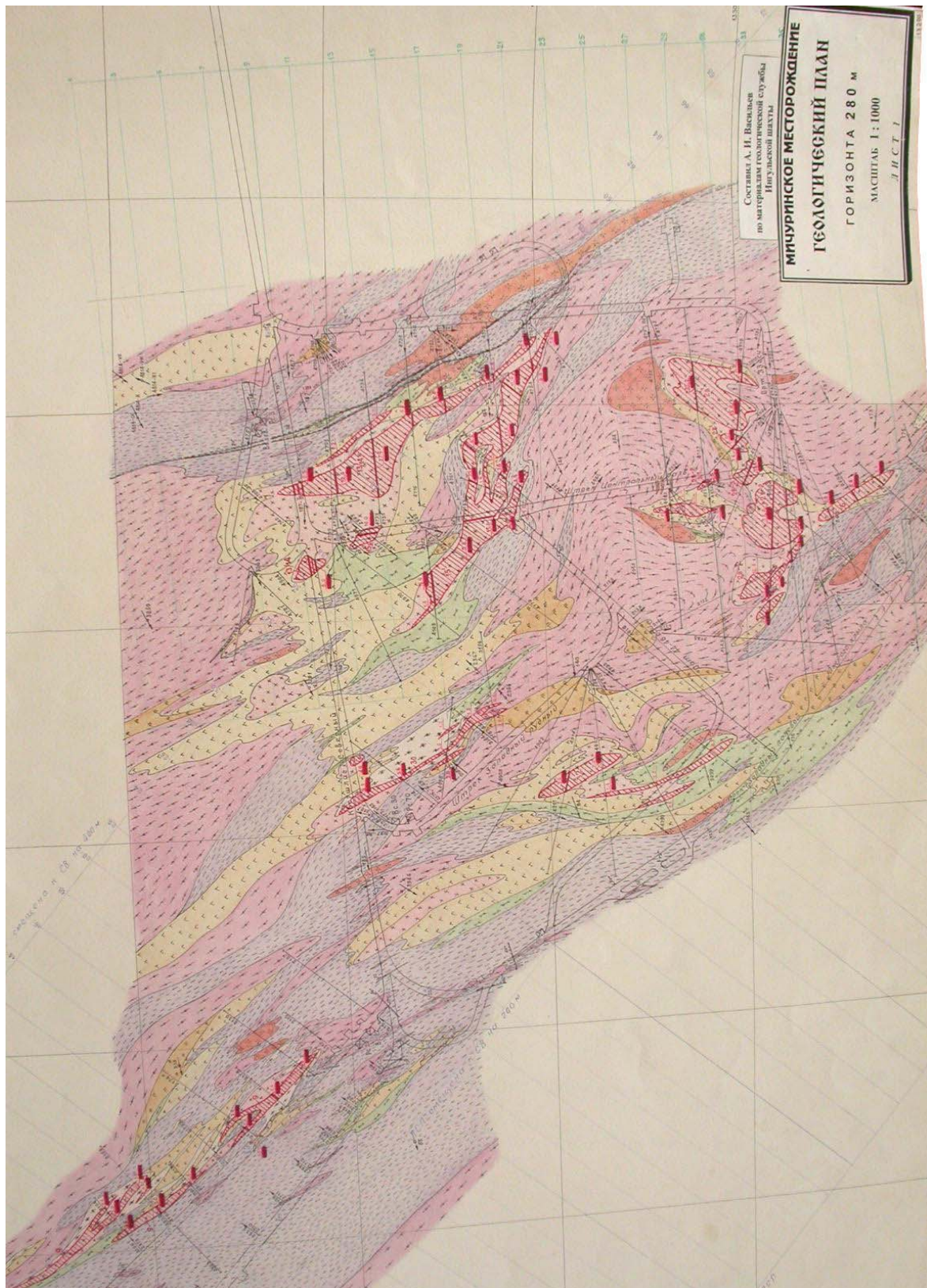


Figure II - 9. Geological map of the Michurinka ore deposit at depth of 280 m (scale 1 : 1000)
(by A.I. Vaciliev , Geological Service of Ingulskaya mine) Albitites in pink

5.1. The non albitized episyenites

The term “Episyenite” was coined by *Leroy in 1978*. This term defines a vuggy rock resulting from hydrothermal alteration process (metasomatism) of granite by hot aqueous fluids. In this rock, the quartz is dissolved; feldspar and biotite minerals are partially transformed.

In the Kirovograd - Novoukrainsk district, the episyenites present euhedral to xenomorphic feldspar (1cm) locally altered in sericite. The feldspar crystals are fractured and some have corroded rims. There are orthoclase (main feldspar) with Carlsbad twinned crystal, plagioclase, microcline and microperthite. Quartz occurs as sub-euhedral to xenomorphic crystals (1 mm) which have a rolling extinction, are corroded and microfractured. Some sub-euhedral to xenomorphic chloritized biotites (500 μm) are visible in these rocks. Neofomed albite (around 350 μm) crystals are locally developed in some feldspars rims (in KVG-07-11 thin section).

These episyenites presents also some minerals occurring as neofomed euhedral epidote (500 μm) in the fractures or situated in cavity (inter-grain filling). Epidote crystals are associated to neofomed chlorite, microcrystals and calcite into xenomorphic area. They are associated to oxi-hydroxides in fracture. Euhedral to xenomorphic hematite (300 μm) and iron oxi-hydroxides are present. In theses rocks, the euhedral pyrite (1 mm) is altered into epidote (in KVG-07-09 thin section). Zircon (magmatic and hydrothermal) and altered monazite (presenting a rim of iron oxide and some inclusions of uranothorite and thorite, *in KVG-07-11 thin section*) are visible.

Chemically, the episyenites are differentiated from the granites by an average chemical composition with: 65.82 wt % of SiO_2 content, for 4.74 wt % of Na_2O content, and 6.33 wt % of K_2O content, 1.52 wt % of CaO content, and an ignition loss of 0.82 wt % (see Q vs. P diagram, *Figure II - 7*). The U, Th, Zr contents are: 11.88 ppm, 27.58 ppm and 139.75 ppm respectively. (*Table II - 2*)

The episyenites of Kirovograd - Novoukrainsk district have REE content inferior to 58 ppm (maximum content for Ce (*in KVG-07-11 sample*)). The REE contents of episyenites are lower than Kirovograd - Novoukrainsk granites. The episyenites are less enriched in REE than the granites compared to Chondrites CI, however, the form of these REE spectra is very similarly (*Figure II - 10c*) and shows a negative Eu anomaly.

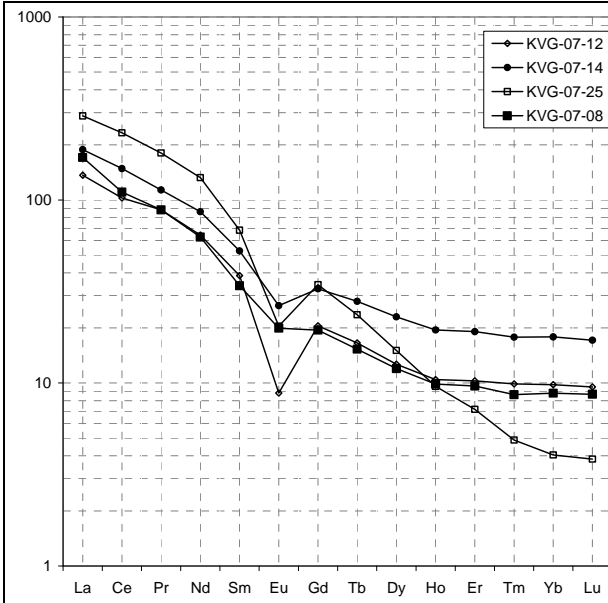


Figure II - 10a. REE patterns of the Kirovograd granites

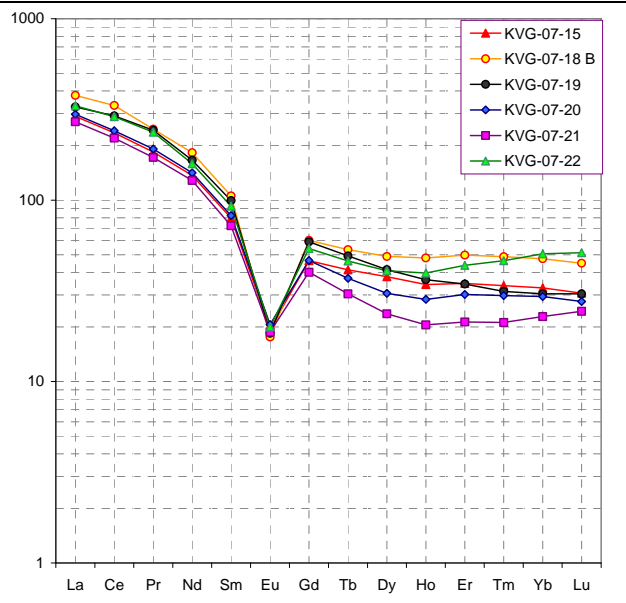


Figure II - 10b. REE patterns of Novoukrainsk granites

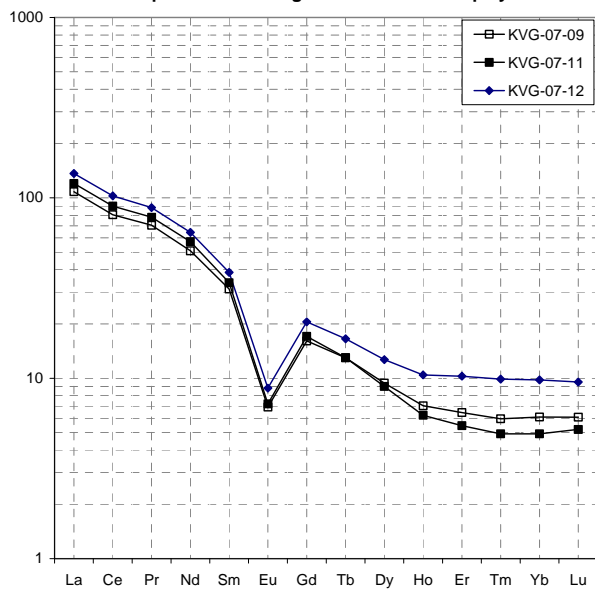


Figure II - 10c. REE patterns of the non albitized episyenites of the Kirovograd - Novoukrainsk district compared to a Kirovograd granite (KVG-07-12)

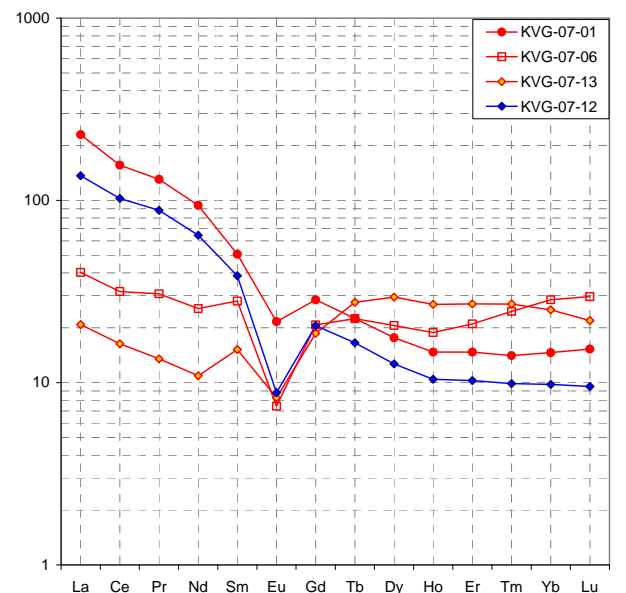


Figure II - 10d. REE spectra of albitized episyenites of the Kirovograd - Novoukrainsk district compared to a Kirovograd granite (KVG-07-12)

Figure II - 10. Rare Earth Elements spectra of the Kirovograd - Novoukrainsk granitoids (Chondrite C.I. normalization)

5.2. The albitized episyenites

Albitites present a red colour (*Figure II - 11*) and the texture and structure of the albitized rocks are those of the initial rock (eg. albitized granite has a granular texture).



Figure II - 11a. Albitite vein in Kirovograd gneiss



Figure II - 11b. Albitite (KVG-07-01)



Figure II - 11c. Albitized granite (KVG-07-02)



Figure II - 11d. Contact between albitized migmatite and gneiss (KVG-07-05)



Figure II - 11e. Albitized pegmatite (KVG-07-06)

Figure II - 11. Photos of Kirovograd albitites

These albitites are mainly constituted by albite. Three generations of albite are present in these rocks:

1 - Magmatic albite, forming crystals of 1 to 3 cm. (*Figure II - 12a*)

2 - Albite formed after albitization of feldspars. For these crystals, the initial morphology and Carlsbad twinning of K-feldspar former crystals is preserved. These feldspar crystals locally show a rolling extinction attesting for intra-crystalline plastic deformation (*Figure II - 12h*). Chessboard texture typical of albitized K-feldspars is visible also. (*Figure II - 12b, c and d*)

3 - Neoformed euhedral albite crystals in the vugs left by quartz dissolution (*Figure II - 12e and f*). These crystals locally are affected by intra-crystalline deformation as attested by rolling extinctions and a polygonal texture marked by a smaller grain size compared to the magmatic texture (*Figure II - 12g*).

Fluids inclusions, trapped in albite crystals from the vugs, have been studied to characterize the hydrothermal fluid.

The albitites also contain some residual xenomorphic quartz with corroded morphologies. Epidote (*Table II - 4a*) and pyroxene (diopside and hedenbergite, *Table II - 4b*) are the last crystals filling of the cavities left by quartz leaching after albite (*Figure II - 12e and f, Figure II - 13e*). They also replace pyrite crystals (*Figure II - 13a, b, c and f*) and form in microfractures affecting feldspars (*Figure II - 13g, h and i*).

Chlorite and calcite crystals are present in microfractures or in cavities (*Figure II - 13j and k*).

In albitites, the accessory minerals are: monazite, subeuhedral fractured metamict magmatic zircon crystals (50 μm) (*Figure II - 13m, n and o*) rich in U (up to 0.7 wt % UO_2 , *Table II - 4c*), altered crystals of ilmenite (40 μm) (*Figure II - 13m and n*), hematite disseminated in the rock, crystallized in microfracture with chlorite and ilmenite, or in microfractures affecting feldspar crystals (*Figure II - 13l and p*), some micrometric xenomorphic crystals of chalcopyrite and copper sulphur (*Figure II - 13n*). An uranothorite crystal has been found in sample KVG-07-05 with hematite pigmentation (*Figure II - 13p*). This euhedral crystal of 400 μm presents a radial fracturation and a metamict haloe.

Cathodoluminescence imaging of the albite crystals (*Figure II - 14*) (voltage ranging from 12 to 15 kV and amperage between 400 and 500 μA) allows to distinguish the neoformed albite crystals and rims from the primary magmatic feldspar crystals (albite and albitized K-feldspar). In particular, the albite neoformed crystals and rims are underlined by a pink border (*Figure II - 14a*)

This cathodoluminescence study not give a difference between primary albitites and albitites resulting from the replacement between K^+ or Ca^{2+} and Na^+ . Just albite growth and albite neoformed crystals are differentiable.

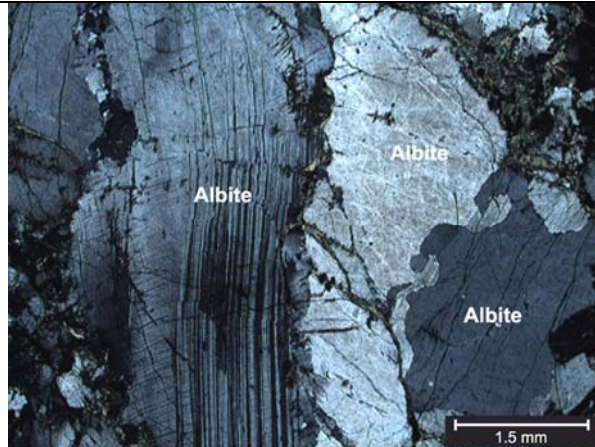


Figure II - 12a. Albite crystals with circonvoluted grain boundaries (right side), subgrains and undulatory extinction, and fractures. (in KVG-07-04) (LTPA)

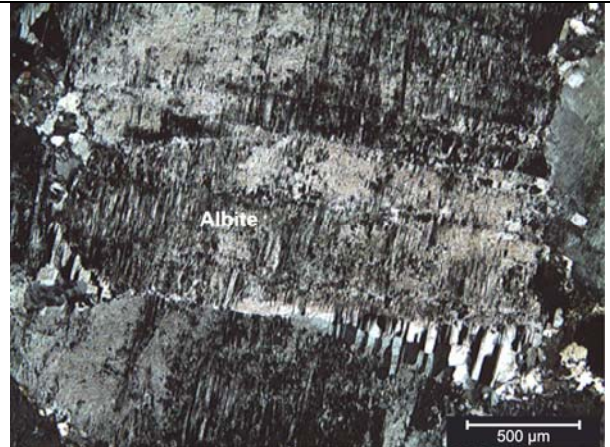


Figure II - 12b. Albite replacing K-feldspars with chessboard microstructure (KVG-07-06)

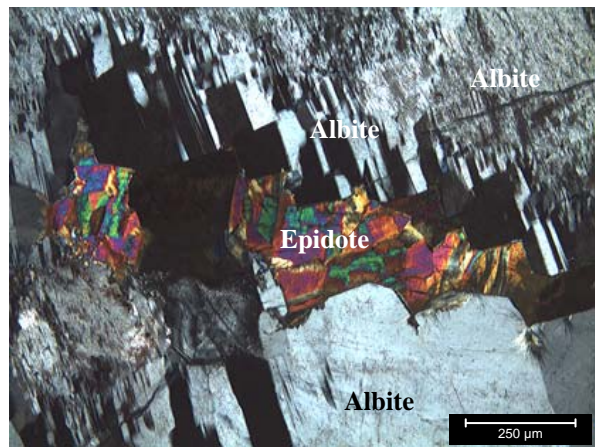


Figure II - 12c. Chessboard microtexture of feldspar crystals and vug coated by epidote (KVG-07-06)

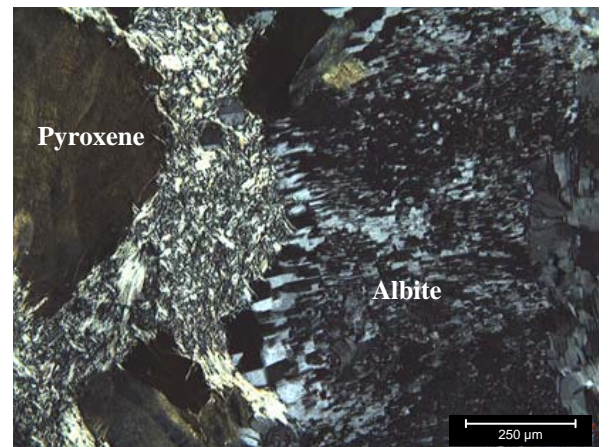


Figure II - 12d. Chess board texture of feldspars (KVG-07-06) (LTPA)

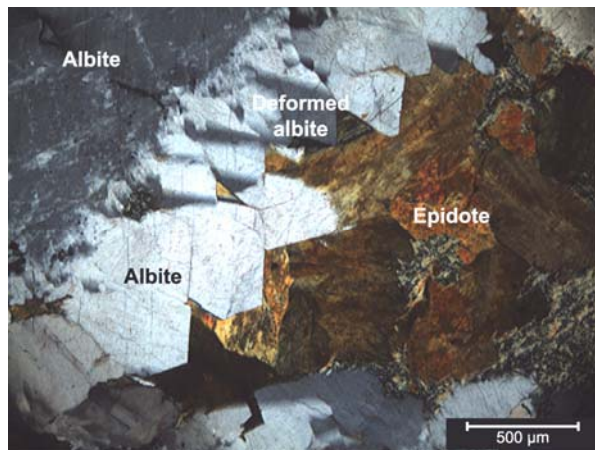


Figure II - 12e. Neofomed albite in vugs left by quartz dissolution. The first albite generation is deformed and the second one is euhedral towards the centre of the vug and coated by epidote (KVG-07-06) (LTPA)

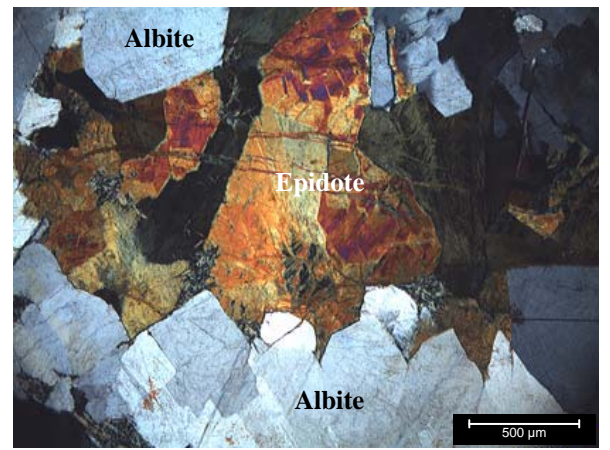


Figure II - 12f. Neofomed albite crystallized in vug left by quartz leaching; vug coated by epidote. (KVG-07-06) (LTPA)

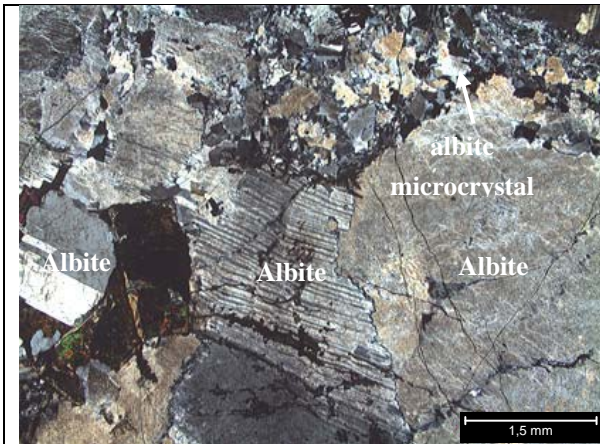


Figure II - 12g. Albite microcrystals
(KVG-07-06) (LTPA)

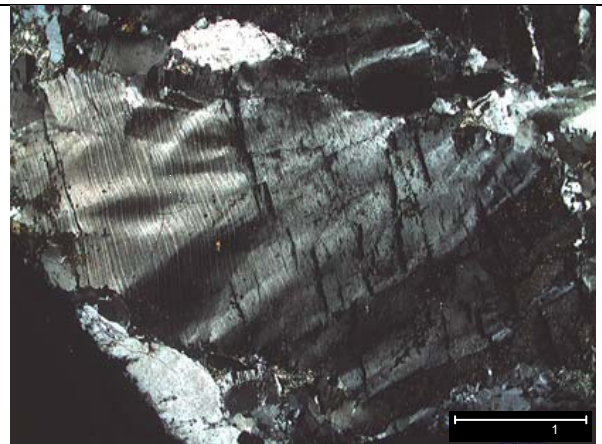


Figure II - 12h. Albite crystals with a rolling extinction
(KVG-07-06) (LTPA)

Figure II - 12. Microphotographs of Kirovograd albites

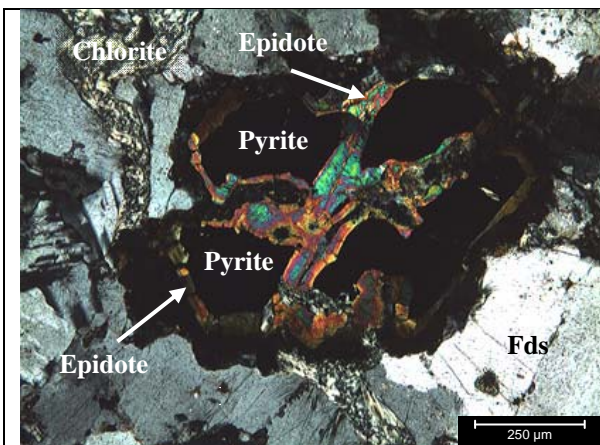


Figure II - 13a. Pyrite with epidote in rims (LTPA)
(KVG-07-05)

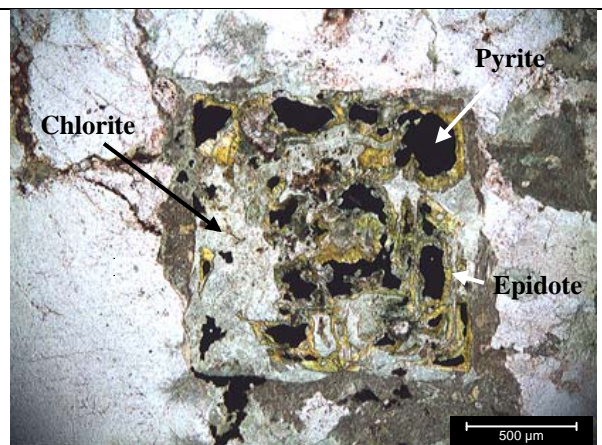


Figure II - 13b. Pyrite ghost (with fragments of pyrite)
(LTP) (KVG-07-05)

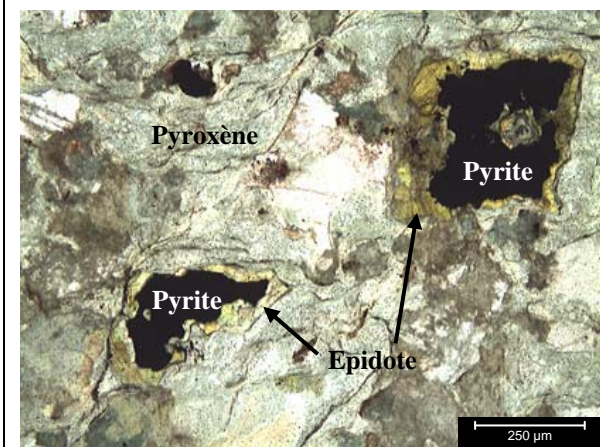


Figure II - 13c. Pyrite with epidote rims (LTP)
(KVG-07-04)

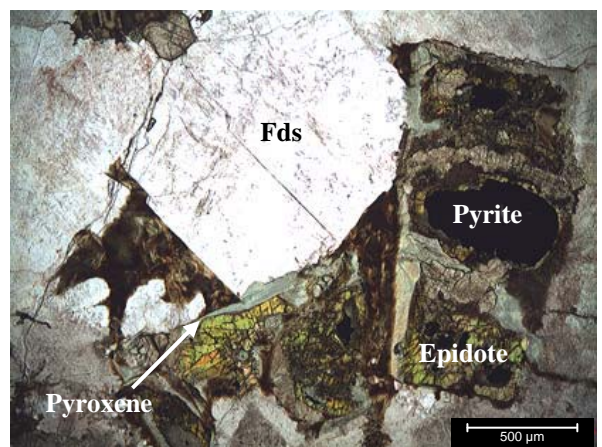


Figure II - 13d. Pyrite ghost (with fragments of pyrite)
(LTP) (KVG-07-06)

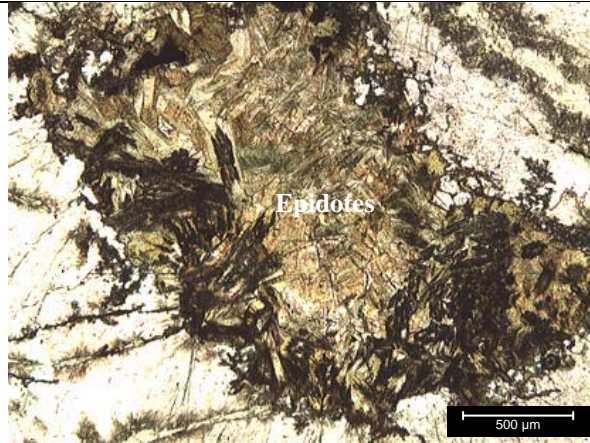


Figure II - 13e. Epidote crystals (LTP) (KVG-07-04)

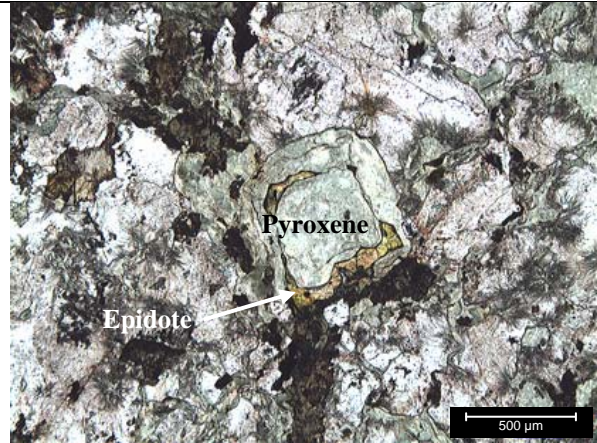


Figure II - 13f. Pyroxene and epidote replacing pyrite (LTP) (KVG-07-04)

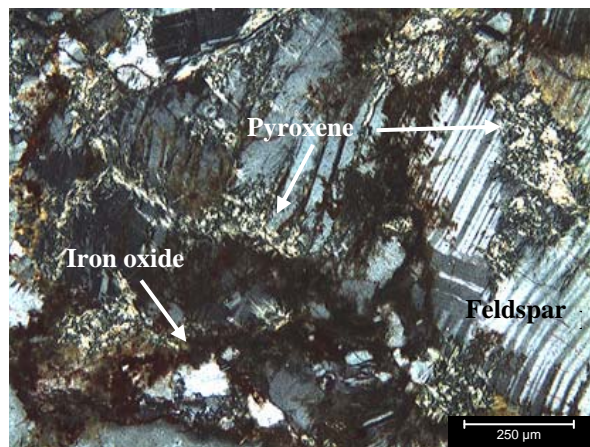


Figure II - 13g. Pyroxene in microfractures affecting feldspar (LTPA) (KVG-07-04)

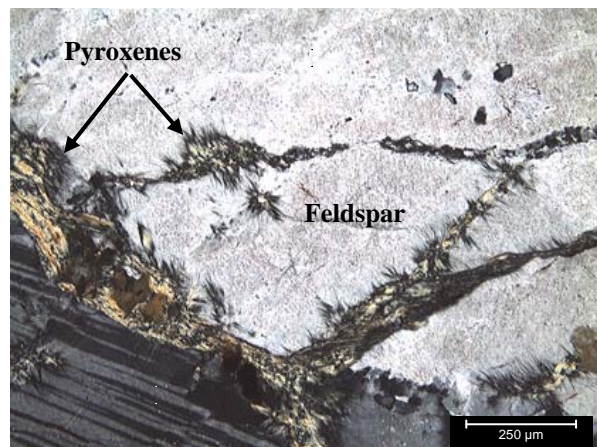


Figure II - 13h. Pyroxene in microfractures affecting feldspar (LTPA) (KVG-07-04)

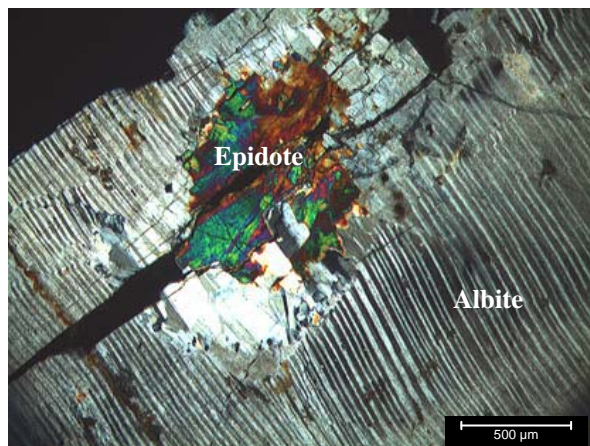


Figure II - 13i. Epidote crystals in microfractured feldspar (LTPA) (KVG-07-05)



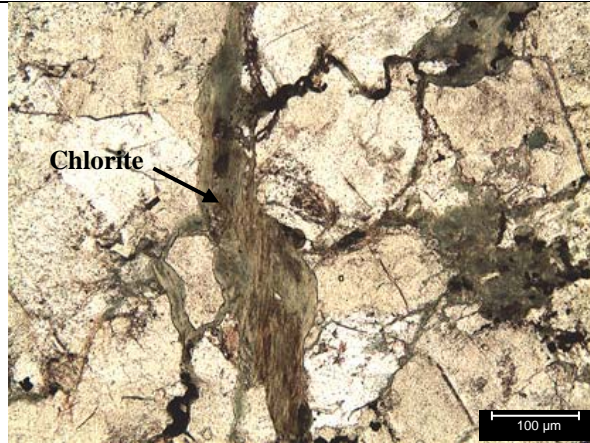


Figure II - 13j. Chlorite in microfracture (LTP) (KVG-07-01)

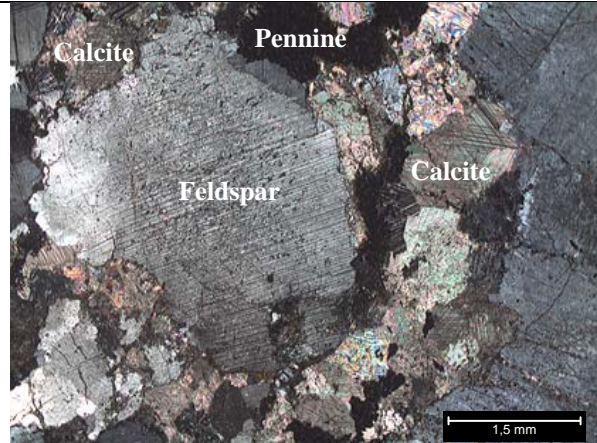


Figure II - 13k. Calcite (LTPA) (KVG-07-02)

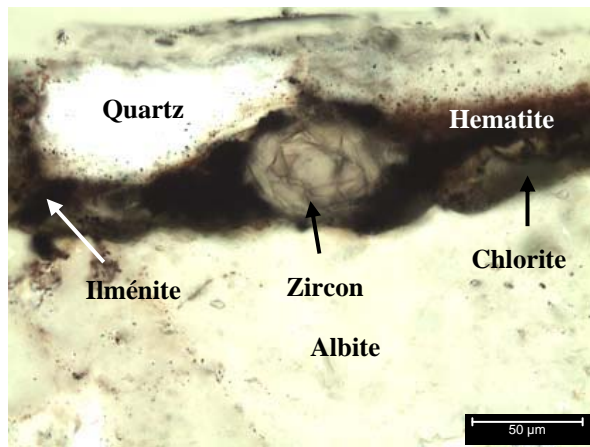


Figure II - 13l. Zircon crystal (LTP) (KVG-07-01)

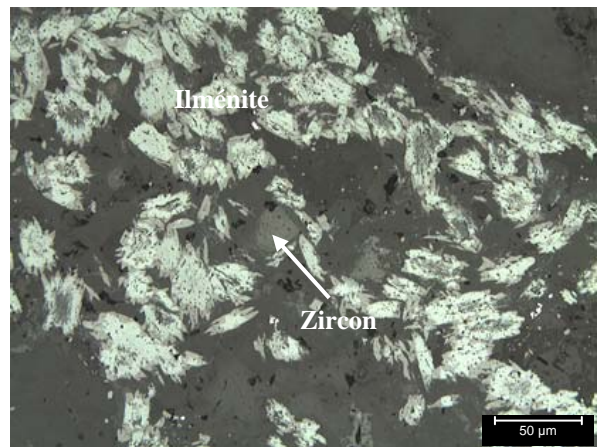


Figure II - 13m. Ilmenite crystals (LRP) (KVG-07-01)

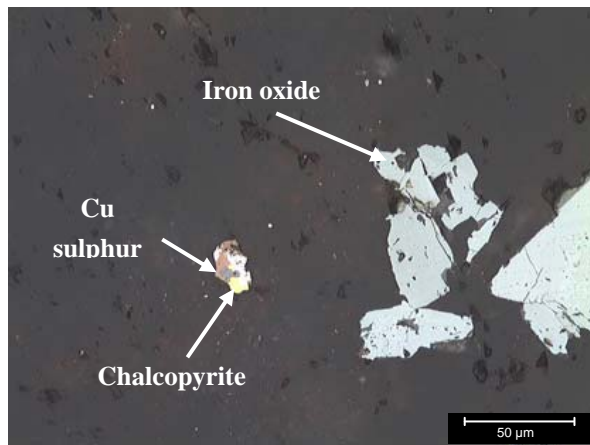


Figure II - 13n. Cu sulphur mineral and chalcopyrite (LRP) (KVG-07-05)

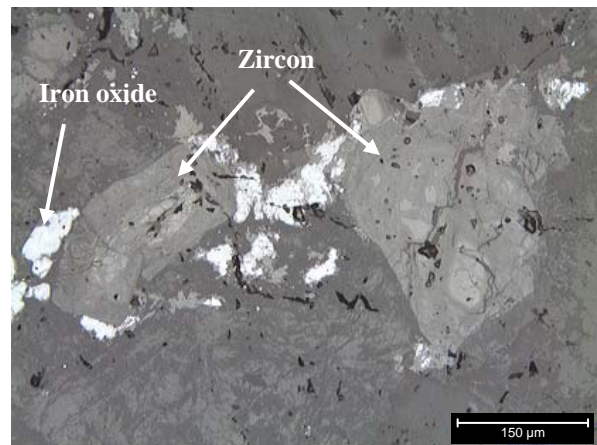


Figure II - 13o. Zircon crystals (LRP) (KVG-07-05)

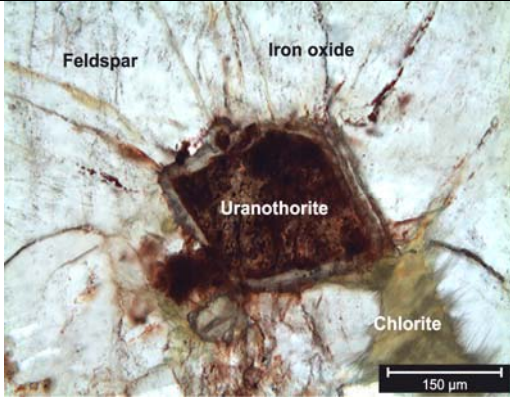


Figure II - 13p. Uranothorite (LTP) (KVG-07-05)

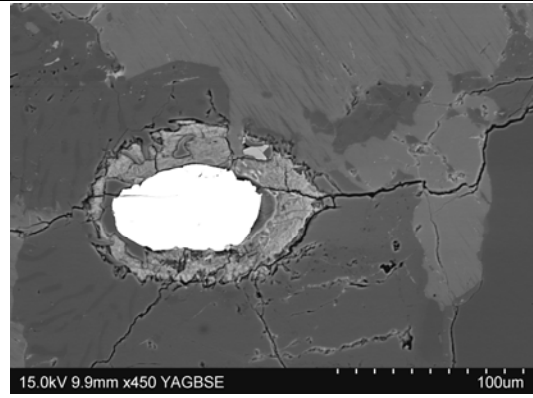


Figure II - 12q. Monazite (SEM) (KVG-07-18)

Figure II - 13. Microphotographs of Kirovograd albites

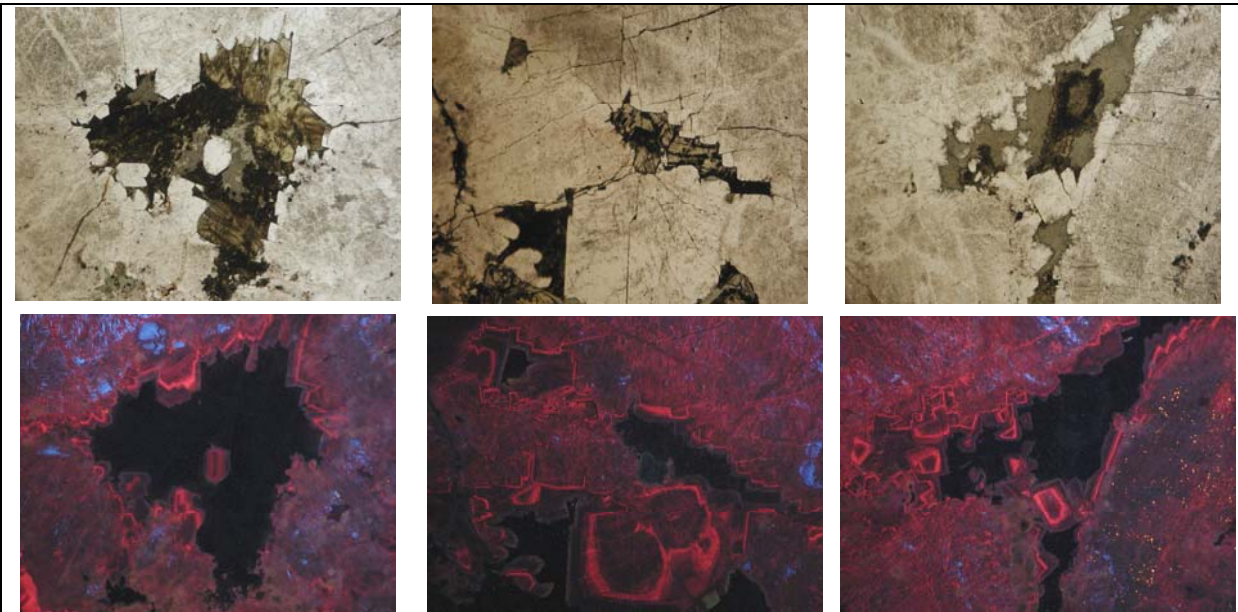


Figure II - 14a. Vugs filled by neoformed crystals of albite and epidote. (First line : LTP, Second line : CL)

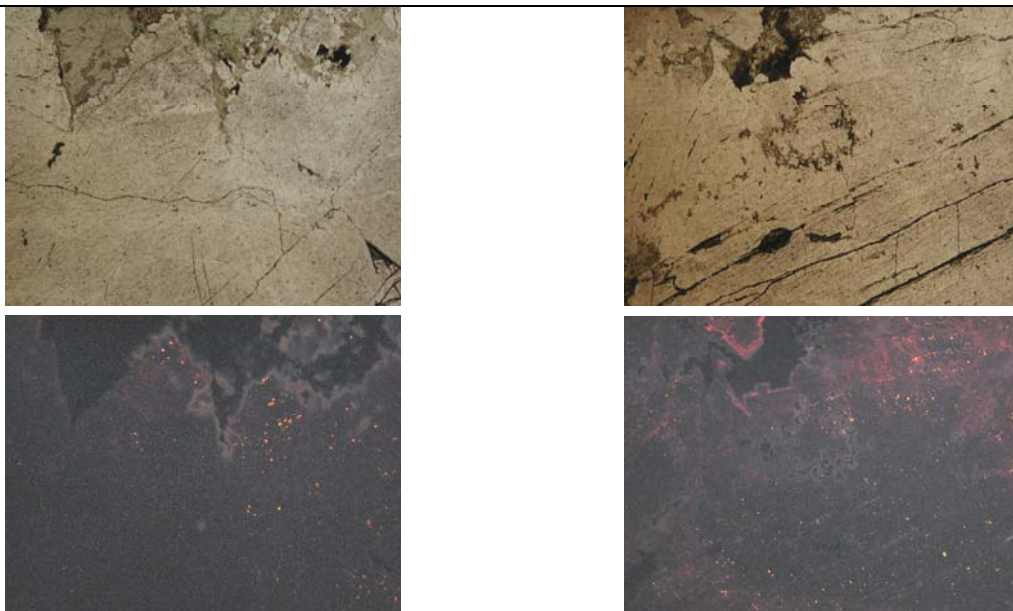


Figure II - 14b. Albite (Third line : LTP photos, Fourth line : CL photos)

Figure II - 14. Albite crystals of KVG-07-06 sample (CL and LTP photos)

Chlorite crystals (Table II - 3) are determined as clinochlore crystals (Figure II - 15). A temperature range between 236° and 313°C is calculated for chlorite formation using the geothermometer (defined by Cathelineau and Nieva (1985), and Cathelineau (1988): $T^{\circ} = -61.92 + 321.98 (Al IV)$). These temperatures are correlated with aluminium Tschermak substitution in chlorite (Figure II - 16) which gives a temperature around 300°C.

	01-C-15	01-C-16	01-D-17	02-B-1	02-B-2	02-B-3	02-B-4	03-A-5	03-A-6	03-B-12
SiO ₂	26.00	28.43	27.63	27.70	27.22	27.75	26.68	26.44	25.76	25.95
FeO	26.57	25.06	26.76	23.59	24.84	25.26	24.84	28.51	27.75	28.21
Al ₂ O ₃	18.03	15.38	17.20	16.14	16.90	16.60	17.56	18.64	18.49	19.07
MgO	13.89	16.01	14.79	17.17	16.46	16.60	16.48	12.91	12.68	12.43
CaO	0.09	0.17	< d.l	0.12	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
K ₂ O	< d.l	0.16	0.84	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
P ₂ O ₅	0.15	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
Cr ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	0.11	< d.l	0.08	0.09	< d.l	< d.l	< d.l
MnO	< d.l	< d.l	< d.l	0.20	< d.l	< d.l	0.34	0.28	0.34	< d.l
Total	84.74	85.21	87.21	85.03	85.41	86.29	85.97	86.79	85.01	85.67

Table II - 3. Geochemical analyses of chlorite crystals from altered samples of the Kirovograd albitites

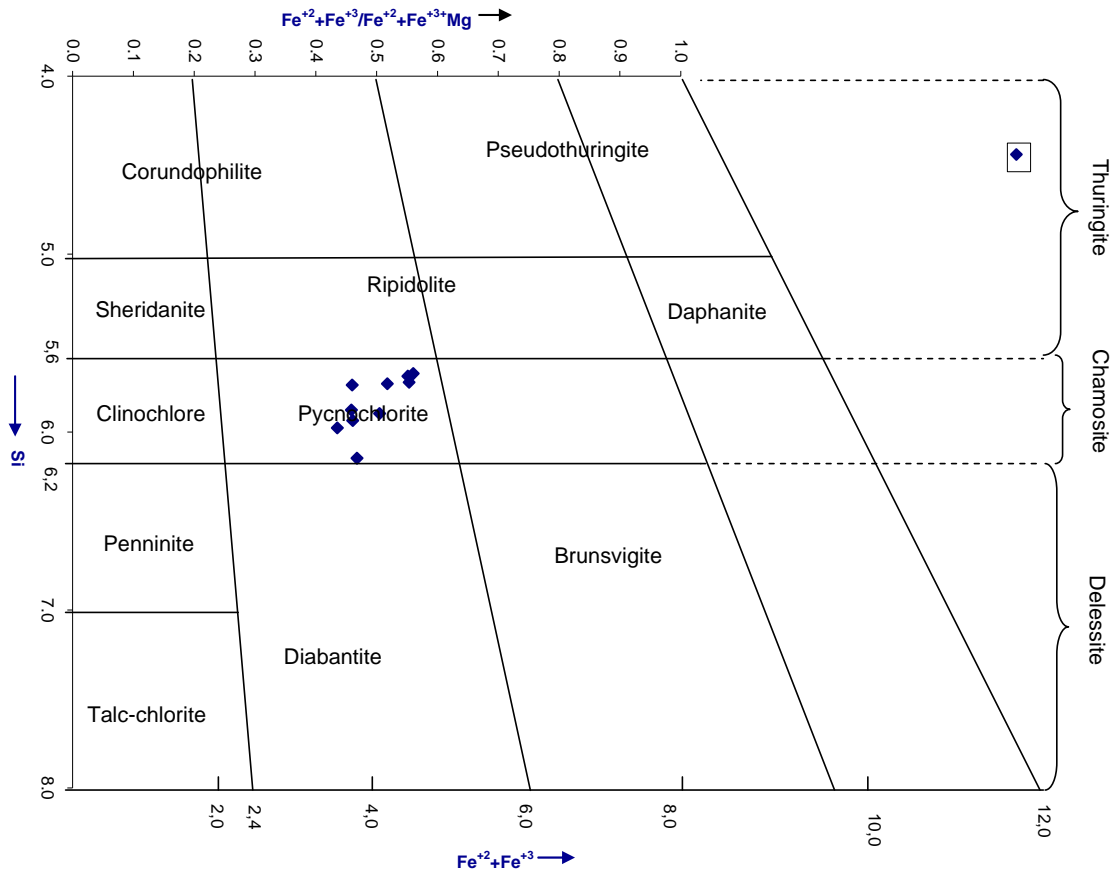


Figure II - 15. Nomenclatures of chlorite crystals from the Kirovograd albitites (Hey, 1954)

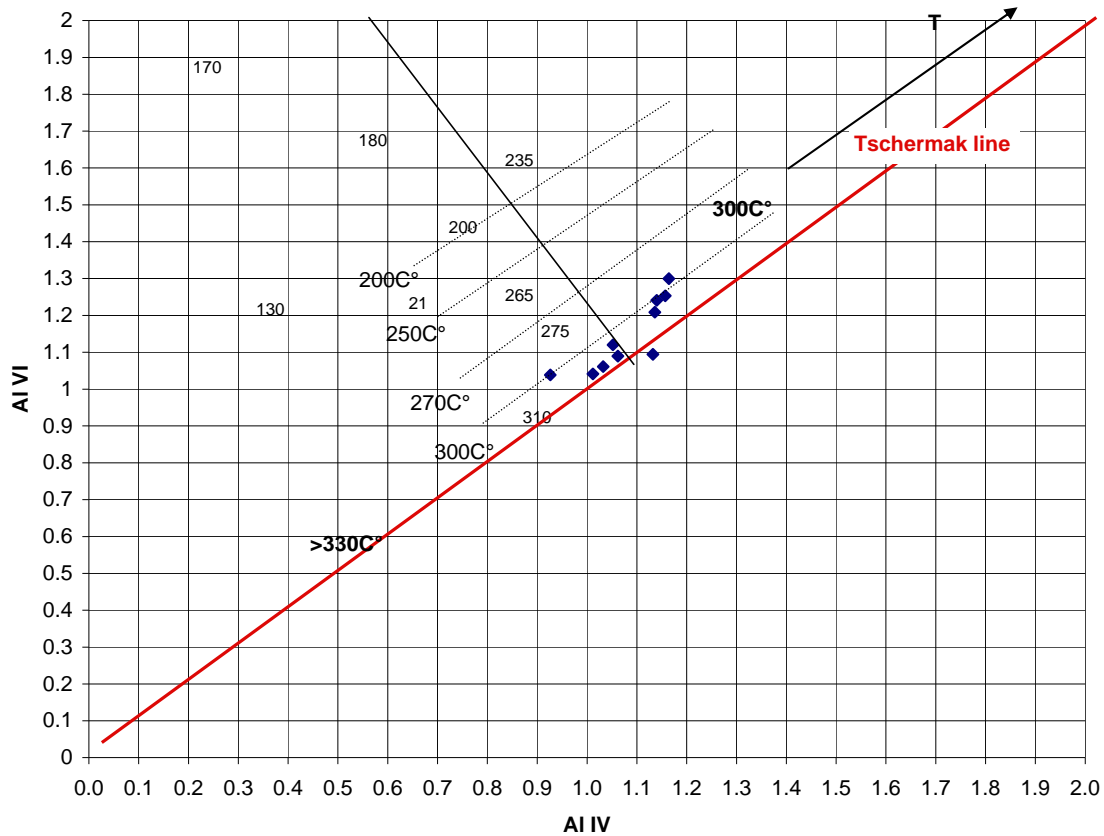


Figure II - 16. Al (IV) vs. Al (VI) diagram of chlorite from Kirovograd albitites (with the representation of aluminium Tschermak substitution)

Albitites appear nearly totally depleted in quartz in the Q vs. P diagram (*Figure II - 7*). Two of the samples have a Q parameter lower than zero reflecting the addition of calcium in the rock (about 4 wt % CaO against only) corresponding to the new formation of Ca-minerals. They also plot close to the pure albite pole (P parameter value of the samples of about -380) in conformity with their mineralogy.

In the A vs. B diagram (*Figure II - 5*), two albitites have a negative peraluminosity indice (A parameter is 4.4 for KVG-07-06 but -79.8 from KVG-07-01 and -118.5 from KVG-07-13) caused by a high content in Ca (1.30 at 4.97 wt % CaO) content and Na (average of 9.16 wt % Na₂O). The ferromagnesian charge of these samples varies from 40 to 126.6 for the albitites.

The REE patterns of albitites (*Figure II - 10d*) show a loss in low rare-earth elements (content inferior to 50 ppm) with an increase in high rare-earth elements relatively to the one of KVG-07-12 granite.

These albitites show an increase in some elements such as Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, U (until 621.5 ppm), Zr (until 750.1 ppm), Pb, Sr and for samples KVG-07-13 and KVG-07-01 an increase in Nb, Ta, Zr and Hf contents. Some elements have loss contents such as Th (21.29 ppm), W, Ge, Rb, Cs and Ba. A low loss in SiO₂ and K₂O is also visible.

	03-B-8	03-B-9	03-B-11	03-C-13	03-C-13	03-C-14	04-A-2	04-A-4	04-A-6	04-B-9	06a-A-2	06a-C-21
SiO ₂	37.89	37.64	37.82	37.95	37.90	37.46	36.46	36.62	36.89	37.14	36.95	36.33
Al ₂ O ₃	23.11	24.30	24.30	24.74	23.20	24.13	17.75	16.62	18.11	22.22	20.22	19.88
CaO	23.33	23.21	23.43	23.68	23.67	23.45	21.72	21.19	21.48	22.15	22.73	21.02
FeO	11.75	10.73	10.75	10.45	12.20	10.66	17.65	18.49	17.08	12.45	14.40	12.06
TiO ₂	< d.l	0.06	< d.l	0.08	< d.l	0.05	< d.l	< d.l	< d.l	0.12	0.20	< d.l
MgO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.10	< d.l	0.08	0.14
MnO	< d.l	0.34	0.31	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.35	< d.l	< d.l
Na ₂ O	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.22
K ₂ O	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
Total	96.08	96.26	96.59	96.89	96.97	95.75	93.58	92.92	93.65	94.43	94.59	89.65

	05-A-3	05-A-5	05-A-8	05-B-14	05-B-17	05-C-33	05-C-43	05-C-44	05a-A-4	05a-A-7	05-B-18
SiO ₂	36.49	36.26	36.47	36.13	35.39	39.38	40.04	36.93	37.27	36.63	36.27
Al ₂ O ₃	18.86	20.44	20.36	16.16	1.43	18.54	22.38	20.22	21.47	20.31	18.15
CaO	22.20	21.81	21.28	20.11	31.81	18.39	12.09	22.23	22.69	20.90	20.76
FeO	16.49	15.15	13.26	19.45	25.82	13.89	10.33	13.48	13.50	13.84	17.53
TiO ₂	< d.l	0.06	0.08	0.07	< d.l	0.20	0.22	0.10	< d.l	< d.l	< d.l
MgO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.16	0.32	0.86	0.12	0.10	< d.l	< d.l
MnO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.25	< d.l	< d.l
Na ₂ O	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.56	0.90	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
K ₂ O	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	1.14	0.38	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
Total	94.04	93.72	91.45	91.92	94.60	92.42	87.20	93.07	95.27	91.67	92.70

Table II - 4a. Chemical analyses of epidotes

DIOPSIDE											
	05-A-6	05-A-9	05-B-16	05-B-25	05-C-31	05-C-32	05-C-34	05-C-37	05-C-39	05-A-3	05-E-1
SiO ₂	51.81	55.19	54.13	54.71	54.48	54.34	54.00	55.10	54.64	52.20	54.68
MgO	16.26	17.54	16.62	17.40	16.47	16.84	16.54	17.28	16.14	14.94	17.45
CaO	11.83	12.90	11.96	12.46	12.04	12.20	11.95	12.53	11.61	9.70	12.38
FeO	10.97	9.01	10.27	9.56	11.40	10.95	9.43	9.76	10.88	11.79	10.35
Na ₂ O	0.24	0.10	0.14	0.13	0.23	0.24	0.16	0.18	0.21	0.57	0.18
Al ₂ O ₃	1.99	0.69	0.96	0.80	1.61	1.41	1.27	0.96	1.68	3.10	0.87
MnO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.32	< d.l
K ₂ O	< d.l	< d.l	0.11	< d.l	0.13	0.13	0.16	0.12	0.14	0.14	0.11
TiO ₂	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.13	< d.l
P ₂ O ₅	< d.l	< d.l	0.03	< d.l	0.02	0.06	< d.l	0.01	< d.l	< d.l	< d.l
Total	93.09	95.41	94.22	95.06	96.39	96.16	93.51	95.93	95.30	92.88	96.03

DIOPSIDE										
	04-A-1	04-A-3	04-A-5	04-B-12	04-B-13	04-C-17	06a-A-3	06a-B-12	06a-C-15	07-C-3
SiO ₂	54.94	54.05	55.37	54.70	53.61	54.58	54.96	54.15	47.28	50.82
MgO	17.75	17.05	17.16	17.61	17.65	17.34	16.26	16.93	9.29	9.21
CaO	12.03	12.29	12.11	11.69	11.53	12.20	12.12	11.80	0.10	23.11
FeO	9.69	10.47	10.10	10.35	9.73	9.50	11.25	10.81	22.39	14.01
Na ₂ O	< d.l	0.16	0.16	0.22	0.11	0.26	0.14	0.47	0.64	0.11
Al ₂ O ₃	1.17	1.19	0.98	1.48	1.64	1.08	1.44	1.54	4.94	0.34
MnO	< d.l	0.27	< d.l	< d.l	< d.l	0.26	0.39	0.37	2.04	1.08
K ₂ O	< d.l	0.12	< d.l	0.30	0.21	0.11	0.10	0.10	2.97	< d.l
TiO ₂	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.05	< d.l	< d.l
P ₂ O ₅	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l
Total	95.57	95.59	95.89	96.35	94.48	95.33	96.65	96.21	89.64	98.68

HEDENBERGITE				
	04-A-7	06a-B-9	06a-B-10	06a-B-11
SiO ₂	35.53	35.44	34.60	35.34
CaO	33.17	33.15	34.19	33.47
FeO	26.20	25.32	15.28	23.39
Al ₂ O ₃	1.19	1.75	9.85	3.64
TiO ₂	< d.l	< d.l	0.52	< d.l
MnO	< d.l	< d.l	0.51	0.24
MgO	< d.l	< d.l	< d.l	0.09
Total	96.09	95.65	94.94	96.18

Table II - 4b. Chemical analyses of pyroxenes

	01-B-1	01-B-3	01-B-6	01-B-13	01-B-15	01-B-19	01-B-21	01-B-23	01-B-32	01-B-35	01-B-41	01-C-43	05-C-2	05-C-5	05-C-9
ZrO ₂	65.93	66.12	65.06	64.39	66.01	66.26	66.02	65.57	65.49	65.55	66.40	65.19	65.89	62.50	64.98
SiO ₂	32.58	32.46	33.00	32.96	32.89	32.94	32.93	32.78	32.67	33.00	32.84	33.06	33.09	32.09	32.88
HfO ₂	0.98	1.16	1.65	1.61	1.06	1.12	1.18	1.60	1.79	1.65	1.07	1.78	1.42	2.03	1.80
FeO	0.32	0.47	0.73	1.28	0.41	0.38	0.35	0.26	0.61	0.69	0.35	0.41	< d.l	0.34	< d.l
TiO ₂	< d.l	< d.l	0.07	0.33	0.07	< d.l	0.08	< d.l	0.09	0.14	< d.l	0.08	< d.l	< d.l	< d.l
UO ₂	< d.l	< d.l	0.23	0.23	0.11	< d.l	< d.l	0.16	0.28	0.22	< d.l	0.23	< d.l	0.70	0.20
PbO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.17	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.19	< d.l
CaO	< d.l	< d.l	0.17	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.11	< d.l
P ₂ O ₅	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.39	0.27
Y ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.23	< d.l
Yb ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.20	0.17
Total	99.81	100.20	100.90	100.79	100.55	100.70	100.56	100.37	101.10	101.25	100.66	100.76	100.40	98.77	100.29

Table II - 4c. Chemical analyses of magmatic zircons

	Hydrothermal zircon															
	01-B-2	01-B-5	01-B-7	01-B-8	01-B-12	01-B-16	01-B-17	01-B-18	01-B-22	01-B-24	01-B-26	01-B-27	01-B-33	01-B-34		
ZrO ₂	48.32	61.23	56.65	46.43	49.25	58.28	46.11	46.48	56.30	62.07	59.90	46.29	46.43	66.64		
SiO ₂	31.82	30.56	30.26	31.72	30.60	29.29	32.87	32.69	29.45	31.18	29.94	31.92	32.20	32.79		
UO ₂	4.17	0.16	0.65	3.20	4.33	0.29	3.21	3.49	0.65	0.22	0.30	3.06	4.01	< d.l		
CaO	3.37	0.83	3.68	3.70	3.17	2.86	3.81	3.71	3.06	0.41	2.16	3.99	4.29	< d.l		
Al ₂ O ₃	1.89	< d.l	0.35	2.41	1.12	0.14	2.22	2.28	0.15	< d.l	< d.l	1.77	2.31	0.06		
FeO	1.02	0.87	1.83	1.47	1.93	2.09	1.09	1.33	1.55	0.37	1.27	1.15	1.27	0.50		
Na ₂ O	0.49	0.30	0.36	0.24	0.29	0.27	0.24	0.32	0.74	0.56	0.61	0.40	0.34	< d.l		
HfO ₂	0.24	1.35	1.36	0.28	0.18	1.59	0.26	0.24	1.47	1.50	1.59	0.14	0.19	1.21		
P ₂ O ₅	0.37	< d.l	< d.l	0.28	< d.l	< d.l	0.20	< d.l	0.23	< d.l	0.21	< d.l	0.28	0.19		
TiO ₂	0.35	< d.l	0.10	0.15	0.64	0.08	0.41	0.87	0.06	0.10	0.06	1.71	0.43	< d.l		
K ₂ O	0.20	< d.l	< d.l	0.19	0.18	< d.l	0.31	0.33	< d.l	< d.l	0.09	0.18	0.19	< d.l		
ThO ₂	0.11	< d.l	< d.l	0.11	0.14	< d.l	0.13	0.13	< d.l	< d.l	< d.l	0.15	0.11	< d.l		
PbO	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.26	< d.l	0.20	0.22	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l		
Y ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	0.29	< d.l	< d.l	0.63	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.53	< d.l	< d.l		
Gd ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	0.22	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l		
Total	92.35	95.30	95.23	90.70	92.10	94.89	91.70	92.08	93.67	96.40	96.12	91.28	92.05	101.39		

	Hydrothermal zircon												Uraninite		
	01-B-36	01-B-39	01-B-40	01-B-42	01-C-44	01-C-45	05-C-1	05-C-3	05-C-4	05-C-6	05-C-7	05-C-8	05-C-10	05-C-11	01-B-9
ZrO ₂	46.97	61.89	47.46	38.85	57.62	45.43	53.28	58.86	53.80	58.54	52.99	51.51	53.86	47.63	6.95
SiO ₂	32.33	29.83	31.84	31.21	29.77	31.95	29.88	29.06	30.04	30.33	29.09	29.12	30.08	31.00	9.32
UO ₂	3.91	0.27	3.58	8.30	0.71	3.59	0.82	0.41	0.59	0.27	0.84	0.99	1.21	1.16	63.05
CaO	3.77	0.87	3.84	4.70	2.82	3.62	4.16	2.73	3.70	2.53	4.29	3.47	3.99	4.19	6.42
Al ₂ O ₃	2.07	0.06	2.07	2.46	0.11	2.40	0.88	0.09	0.80	0.20	0.61	1.50	0.62	2.87	0.49
FeO	1.14	0.88	1.19	0.56	1.32	0.88	0.97	1.44	1.38	1.28	0.71	1.06	0.59	1.68	1.82
Na ₂ O	0.37	0.85	0.25	0.22	0.28	0.32	0.29	0.37	0.29	0.34	0.30	0.37	0.47	0.42	0.18
HfO ₂	0.22	1.55	0.27	0.10	1.68	0.20	1.34	1.96	1.72	1.92	1.42	0.23	1.57	0.19	< d.l
P ₂ O ₅	0.17	< d.l	< d.l	0.52	< d.l	0.24	0.67	0.28	0.35	0.19	0.70	0.62	0.41	0.52	< d.l
TiO ₂	0.83	0.14	0.31	0.57	< d.l	0.43	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.22	< d.l	< d.l	1.52
K ₂ O	0.27	< d.l	0.19	0.38	< d.l	0.37	0.15	< d.l	0.08	< d.l	< d.l	0.08	< d.l	0.27	0.24
ThO ₂	0.13	< d.l	0.25	0.18	0.14	0.11	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.25	< d.l	0.13	1.17
PbO	0.17	< d.l	0.16	0.25	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	8.00
Y ₂ O ₃	< d.l	< d.l	0.12	0.51	< d.l	< d.l	0.49	< d.l	0.26	< d.l	0.61	1.40	0.45	1.41	0.33
Gd ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	0.32	< d.l	0.24	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.24	< d.l	< d.l	< d.l
Dy ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.19	< d.l
Er ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.34	< d.l
Yb ₂ O ₃	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	< d.l	0.28	< d.l	0.24	< d.l	0.19	0.32	< d.l	0.30	< d.l
Total	92.34	96.32	91.52	89.11	94.44	89.77	93.22	95.19	93.25	95.60	91.75	91.38	93.24	92.29	99.50

Table II - 4d. Chemical analyses of hydrothermal zircons and one uraninite

MONAZITE

	19-c1	19-c2	19-c3	19-c4	19-c5	19-c6	19-c7	19-c8	18-a1	18-a2	18-a3	18-a4	18-a5	18-a6	18-b7	18-b8	18-b9	18-b10
P₂O₅	29.10	29.63	28.93	28.00	26.39	28.59	27.30	29.94	29.21	29.76	29.36	29.58	28.86	29.70	30.32	30.18	28.51	27.34
Ce₂O₃	28.30	25.57	27.80	27.56	27.19	26.74	27.79	32.47	27.50	25.38	29.19	27.40	25.66	30.79	24.37	24.39	27.52	27.66
La₂O₃	13.31	11.88	13.41	13.71	12.90	12.41	12.78	13.97	12.94	11.73	14.02	12.95	11.82	13.88	11.00	11.17	12.98	13.10
Nd₂O₃	10.64	10.31	10.61	9.57	9.31	10.40	9.86	12.67	10.50	10.22	10.33	10.45	9.74	11.51	10.23	9.54	10.48	10.00
ThO₂	7.86	8.93	7.79	10.24	11.99	8.91	11.86	1.47	8.77	9.02	7.49	8.26	10.48	2.72	8.94	9.09	9.15	10.50
Pr₂O₃	2.73	2.46	2.71	2.58	2.51	2.63	2.61	3.24	2.71	2.59	2.68	2.74	2.50	3.10	2.59	2.29	2.64	2.67
SmO	1.86	2.00	1.87	1.50	1.20	1.70	1.48	1.95	1.71	1.97	1.57	1.60	1.88	2.20	1.92	2.03	1.66	1.59
Y₂O₃	1.25	2.09	1.27	0.17	<d.l	1.50	0.16	0.24	0.86	2.21	0.77	1.25	1.85	1.36	2.66	3.01	0.47	0.51
Gd₂O₃	1.25	1.47	1.08	0.67	0.59	1.18	0.80	0.91	1.24	1.44	0.77	1.09	1.36	1.29	1.59	1.45	0.82	0.88
SiO₂	1.15	0.83	1.23	1.81	2.00	1.53	2.26	0.50	1.16	0.64	1.10	1.01	1.73	0.43	0.51	0.57	1.09	1.85
CaO	1.12	1.70	0.98	1.21	2.07	1.01	0.94	0.27	1.20	1.97	1.01	1.29	1.18	0.64	2.01	2.08	1.47	0.98
PbO	0.75	1.03	0.81	0.87	0.90	0.82	1.10	0.30	0.91	0.92	0.77	0.63	1.17	0.46	1.08	1.13	0.89	0.94
Dy₂O₃	0.54	0.62	0.45	0.22	0.31	0.48	<d.l	<d.l	0.37	0.66	0.23	0.48	0.70	0.41	0.70	0.85	0.32	0.45
UO₂	0.30	0.70	0.20	0.26	0.25	0.36	0.51	0.36	0.38	0.70	0.27	0.26	0.79	0.38	1.06	1.13	0.29	0.32
FeO	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	0.32	0.57	<d.l
Al₂O₃	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l
Total	100.14	99.23	99.13	98.36	97.61	98.25	99.44	98.29	99.44	99.20	99.57	98.98	99.71	98.87	98.99	99.23	98.85	98.77

	MONAZITE																	
	18-c11	18-c12	18-c13	15-b1	15-b2	15-b3	15-b4	15-c5	15-c6	15-c7	15-c8	15-c9	15-c10	15-c11	15-c12	01-b2	01-b4	01-b5
P ₂ O ₅	27.29	28.45	27.87	28.70	27.65	29.16	28.24	28.26	30.21	30.02	29.84	28.56	29.51	29.34	29.25	29.75	29.19	29.25
Ce ₂ O ₃	27.31	27.50	27.37	28.35	27.61	28.52	27.21	28.22	29.04	29.74	28.83	27.24	27.73	28.05	25.34	32.42	32.42	26.84
La ₂ O ₃	12.87	12.88	12.88	13.13	13.29	13.32	12.84	13.13	14.54	15.07	13.54	13.16	13.28	13.71	11.57	19.93	17.03	13.46
Nd ₂ O ₃	9.86	10.28	9.97	10.51	10.04	10.49	9.91	10.23	10.48	10.28	10.58	10.35	10.96	10.56	10.08	9.53	10.35	9.88
ThO ₂	11.60	9.94	11.00	8.10	10.61	7.92	10.98	9.74	6.97	7.17	8.85	8.25	8.56	8.11	11.42	0.63	1.42	4.58
Pr ₂ O ₃	2.59	2.61	2.70	2.71	2.63	2.81	2.51	2.70	2.75	2.69	2.72	2.64	2.63	2.66	2.62	2.76	2.93	2.64
SmO	1.57	1.67	1.69	1.59	1.73	1.56	1.70	1.48	1.40	1.52	1.66	1.58	1.88	1.68	1.76	0.92	1.20	1.76
Y ₂ O ₃	0.24	0.47	0.41	0.95	0.53	0.91	0.88	0.16	0.67	0.54	0.25	0.21	0.81	0.96	1.10	<d.l	<d.l	1.86
Gd ₂ O ₃	0.90	0.96	0.89	1.37	0.86	0.97	1.17	0.85	0.74	0.81	0.82	0.85	1.05	1.04	1.25	0.37	<d.l	1.20
SiO ₂	2.05	1.27	1.92	1.30	2.00	1.11	1.98	1.57	1.10	1.17	1.32	1.15	1.29	1.44	1.67	0.79	0.74	1.89
CaO	1.09	1.41	1.03	0.92	0.95	1.09	1.08	1.17	0.91	0.86	1.13	1.31	1.06	0.82	1.42	0.80	0.46	2.04
PbO	1.09	0.91	1.09	0.87	1.01	0.77	1.14	0.82	0.63	0.74	0.76	0.97	0.80	0.77	1.16	0.21	<d.l	0.61
Dy ₂ O ₃	0.23	0.34	0.33	0.31	0.23	0.43	0.40	<d.l	0.26	0.27	0.31	<d.l	0.26	0.41	0.45	<d.l	<d.l	0.69
UO ₂	0.37	0.43	0.32	0.22	0.36	0.23	0.44	0.19	0.23	0.18	0.18	0.31	0.25	0.27	0.59	0.09	<d.l	0.78
FeO	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	1.24	1.15	<d.l
Al ₂ O ₃	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	<d.l	0.18	0.13	0.28
Total	99.05	99.13	99.46	99.02	99.48	99.28	100.46	98.52	99.91	101.07	100.81	96.57	100.06	99.80	99.68	99.62	97.00	97.75

Table II - 4e. Chemical analyses of monazite crystals

Table II - 4. Chemical analyses of some minerals

5.3. Fluid inclusions

Fluid inclusions microthermometric studies have been performed in neoformed albite crystals from sample KVG-07-06 (*Figure II - 17*). These fluid inclusions are primary inclusions trapped during the crystallization of albite crystals. The fluid inclusions have a maximal size of about 10 μm and contain two phases (vapour and liquid). The homogenization temperature is higher than 357°C and the ice melting temperatures are between -1.1 to 0 °C. Thus, the calculated fluid salinity is between 0 to 1.9 wt % equiv. NaCl.

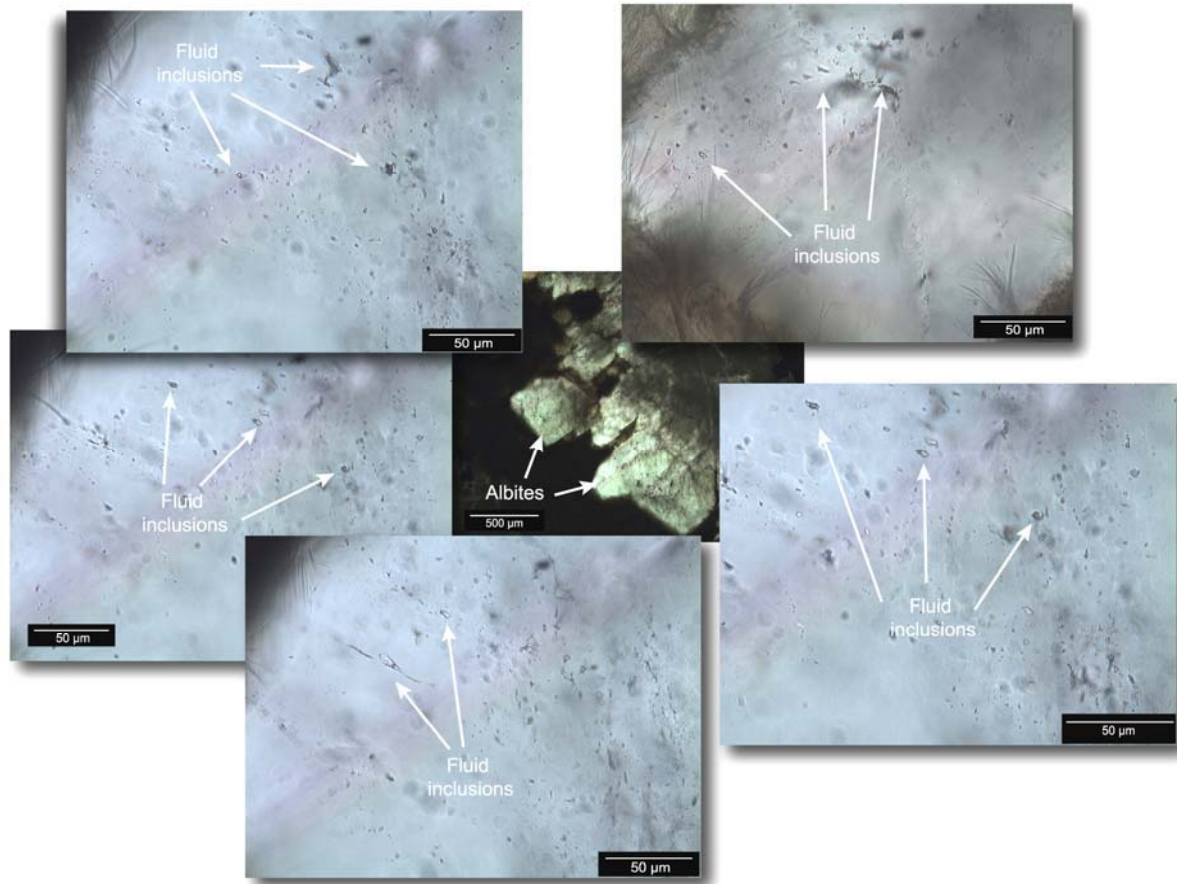


Figure II - 17. Fluid inclusions in albite neoformed crystals (KVG-07-06 sample)

5.4. Stable isotopes

Oxygen isotopic composition determined on whole rock and albite crystals from the granites and the albitites are presented in the *Table II - 5*. $\delta^{18}\text{O}$ values decrease from the granites (around 11 ‰) to the albitites (5.5 to 6.7 ‰). The $\delta^{18}\text{O}$ values of the whole rock and separated albite crystal are nearly the same in the albitites due to the overwhelming presence of albite in those rocks.

Considering temperature of 350°C and 400°C for the hydrothermal alteration according to the results of the fluid inclusion study, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ value for the fluid in equilibrium with albite

ranges from 2.2 to 2.9 ‰ at 350°C and 3.1 to 3.8 ‰ at 400°C (using the fractionation factors of Zheng (1993) and Xu and Zheng (1999)).

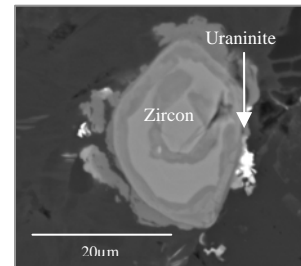
Facies	Sample	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) total rock	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) albitites	$\delta^{18}\text{O}$ (‰) Fds
Albitite	KVG 07-01	5.5	6.2	
Albitite	KVG 07-06	6.7	6.8	
Granite Novoukrainsk	KVG 07-19	10.9		10.7
Granite Novoukrainsk	KVG 07-22	11.0		11.0

Table II - 5. Stable isotope analyses of Kirovograd - Novoukrainsk samples (by *Philippe Boulvais*)

5.5. The uranium mineralization

The maximal U-content of the albitites is 621.5 ppm. The main uranium mineral observed in the albitites is brannerite (UTi_2O_6) which occur as xenomorphic crystals (50 μm) containing frequently small uraninite inclusions. Brannerite occurs disseminated in albite non deformed crystals and also occur in rocks microfractures or in through corroded (by epidote) pyrite microfractures (*Figure II - 18a and b*).

- Uraninite occurs as smaller crystal with a maximum size of 5 μm . Uraninite occurs in the same sites as brannerite (*Figure II - 18a, b and c, Table II - 4d*). The only uraninite analysis presents high content in Zr (6.95 wt % ZrO_2), Si (9.32 wt % SiO_2) and Ca (6.42 wt % CaO). These contents are partly caused by the small size of the uraninite (as the same of the microprobe spot size) and by the presence of a hydrothermal zircon near the uraninite.



- High uranium contents also occur in hydrothermal zircons, substituted to Zr^{4+} . The zircons can contain up to 8.3 wt % of UO_2 . Hydrothermal zircons or Zr solid solution crystallized around magmatic zircons, in rock fractures, or around monazite crystals (*Figure II - 18d and e*). (*Table II - 4d*) A more detailed study would be necessary to demonstrated if these high values of U content are related to uraninite inclusions or really within the structure of the mineral.

The maximal U-content of the albitites is 621.5 ppm. In the U vs. Th diagram (*Figure II - 19*), the garnet-biotite granite of Novoukrainsk and the one of Kirovograd (KVG-07-25) present a group with a Th content superior to 30 ppm and with Th/U superior to 10. The Kirovograd granites have a Th/U of 6.5 (samples KVG-07-08 and 14) but a Th/U of 2.5 for the sample KVG-07-12 with a most high U content (12.9 ppm) than the other Kirovograd granites. The episyenite rocks have similar U and Th contents that KVG-07-12 sample and give also a Th/U ratio of 2.2 for KVG-07-09 and 2.5 for KVG-07-11. The albitites coming from the albitization of Kirovograd granite present less Th/U value (around 0.3) due to a increase content in U (until 621.5 ppm) but a decrease in Th content from 33.23 ppm (KVG-07-12) to 10.24 ppm (KVG-07-13).

The La vs. Th diagram (*Figure II - 20*) shows a decrease of La and Th associated to the albitization. Then, the albitite rocks (KVG-07-03 and 06) have the low content in La and Th. The Zr vs. Th diagram (*Figure II - 21*) proposes an increase Zr content in albitites (excepted for KVG-07-06).

The La and Zr contents do not differ between the Kirovograd granites and episyenites.

Then, during the episyenite formation by the quartz dissolution, Rare Earth Elements, U and Zr are immobile. However, during the albitization the Rare Earth Elements contents decrease but U and Zr increase.

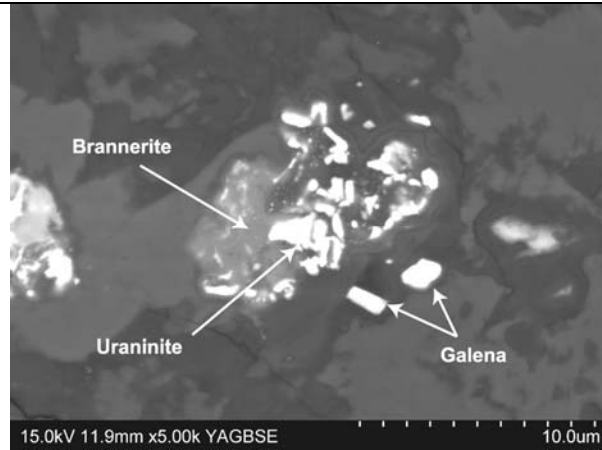


Figure II - 18a. Uraninite
(SEM - BSE mode ; KVG-07-05)

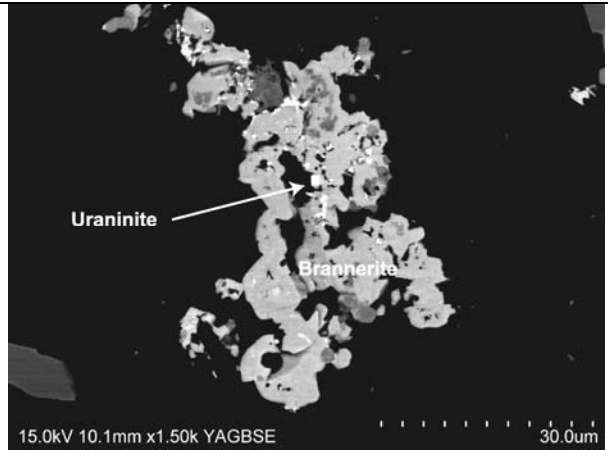


Figure II - 18b. Brannerite with tiny uraninite inclusions (SEM - BSE mode ; KVG-07-01)

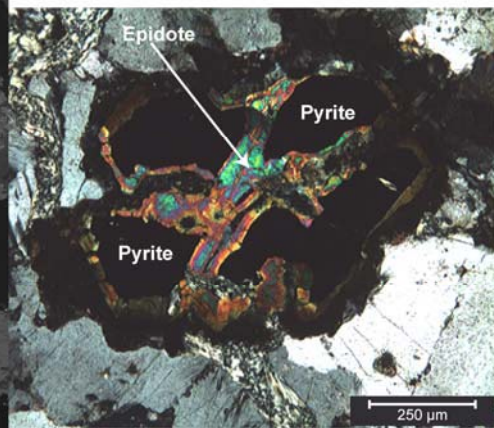
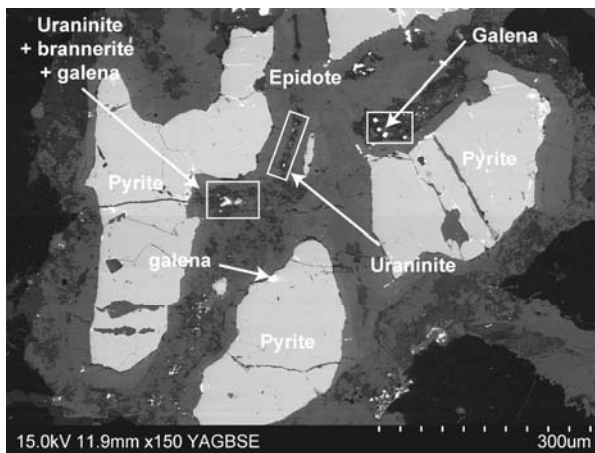


Figure II - 18c. Corroded pyrite by epidote along microfractures. In these, brannerite and uraninite are visible.
(SEM - BSE mode for left photo and Transmitted Light with crossed Nichols for right photo; KVG-07-05)

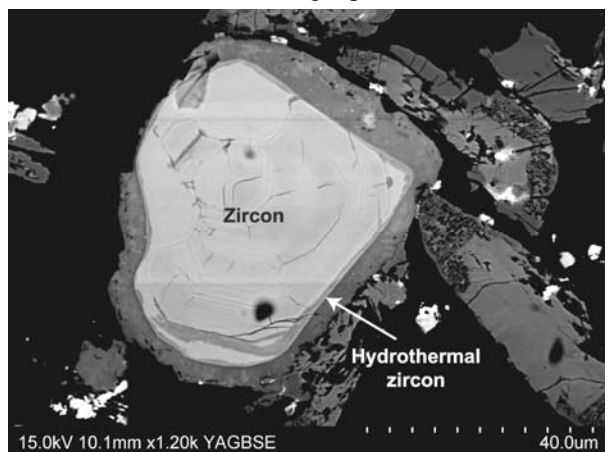
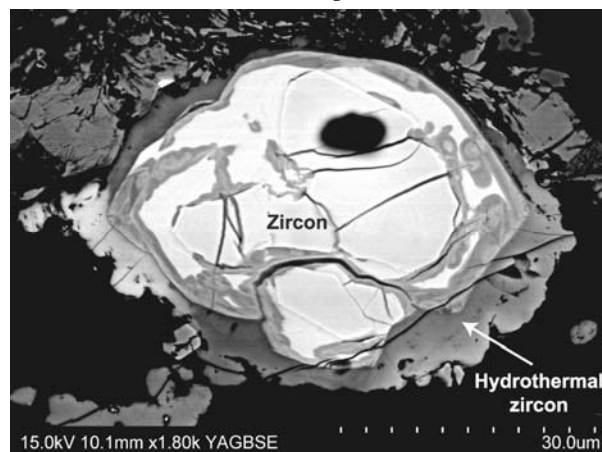


Figure II - 18d. Hydrothermal zircon (SEM - BSE mode, KVG-07-01 sample)

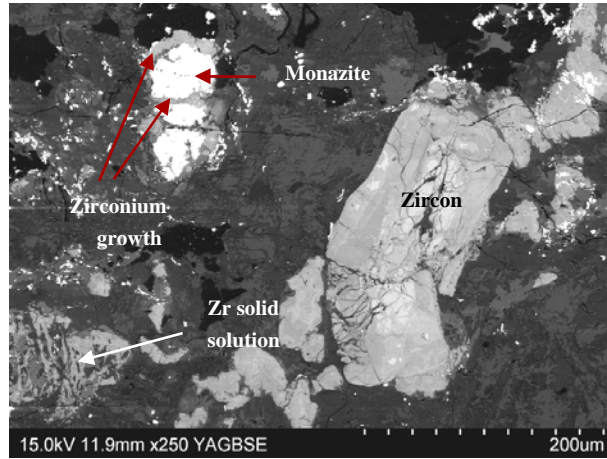


Figure II - 18e. Hydrothermal zircon (SEM - BSE mode, KVG-07-01 sample)

Figure II - 18. Different forms of uranium mineralization

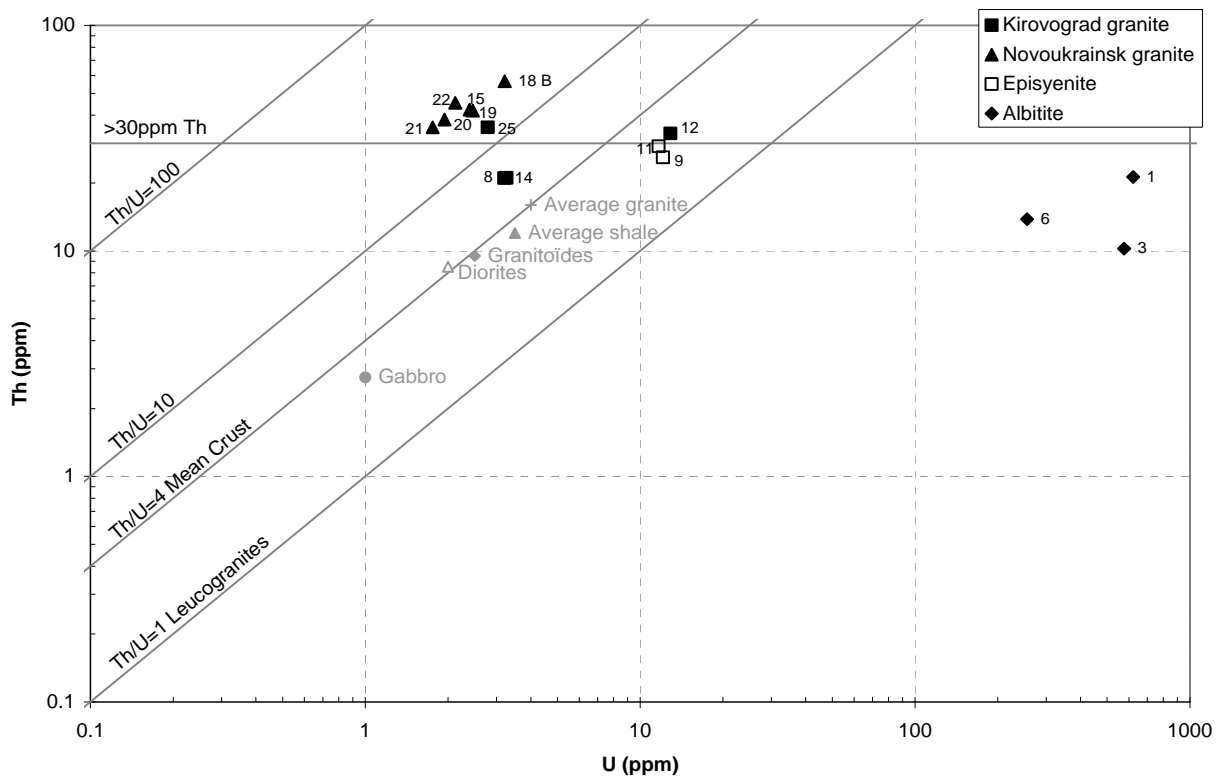


Figure II - 19. U vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks

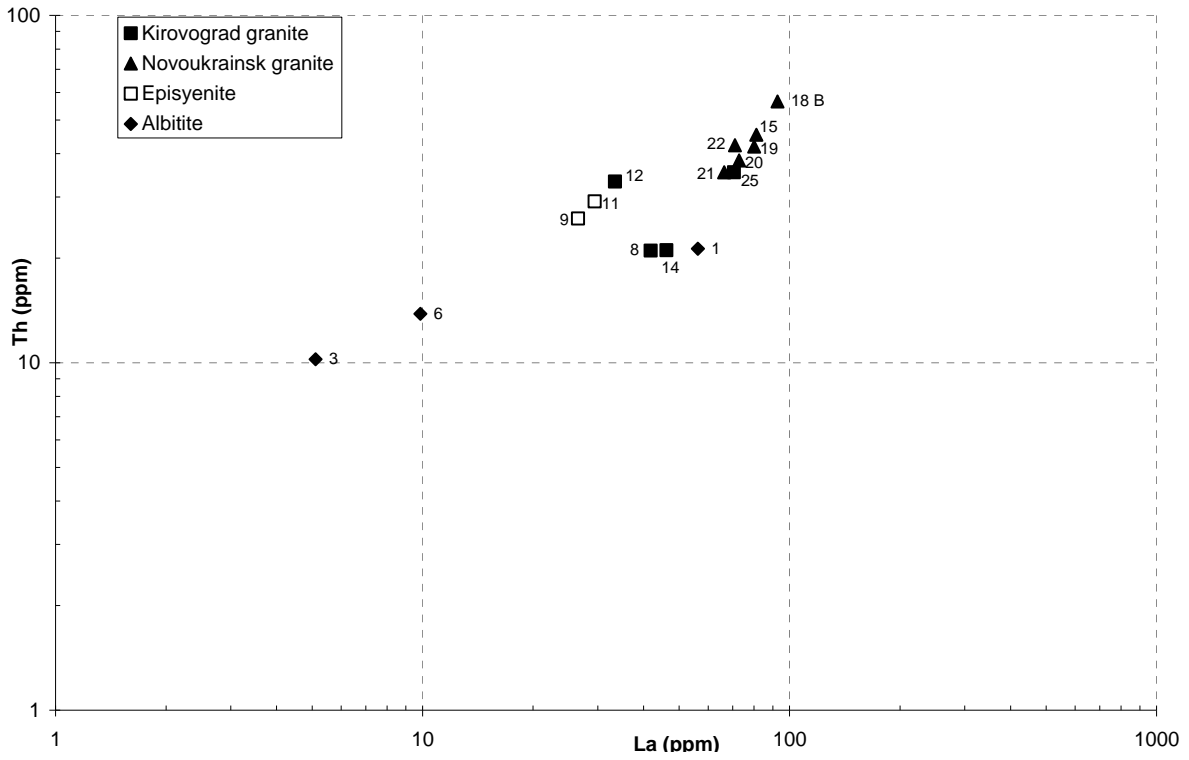


Figure II - 20. La vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks

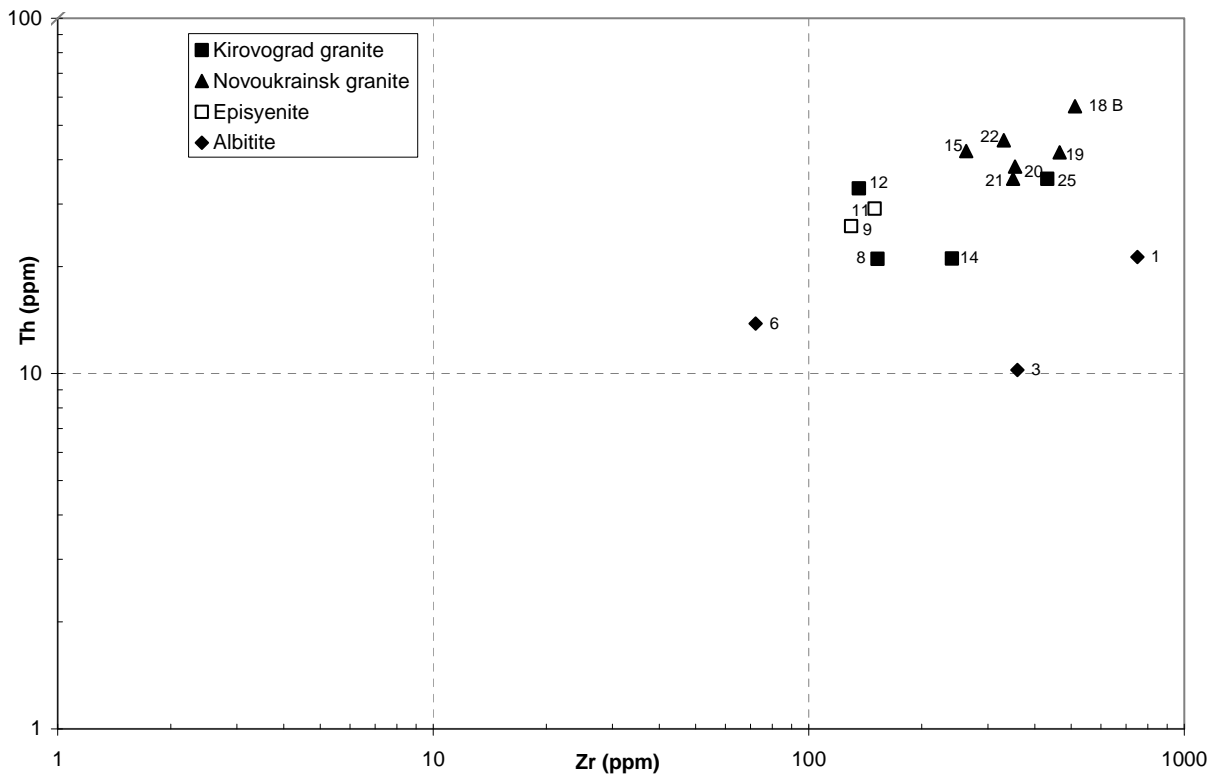


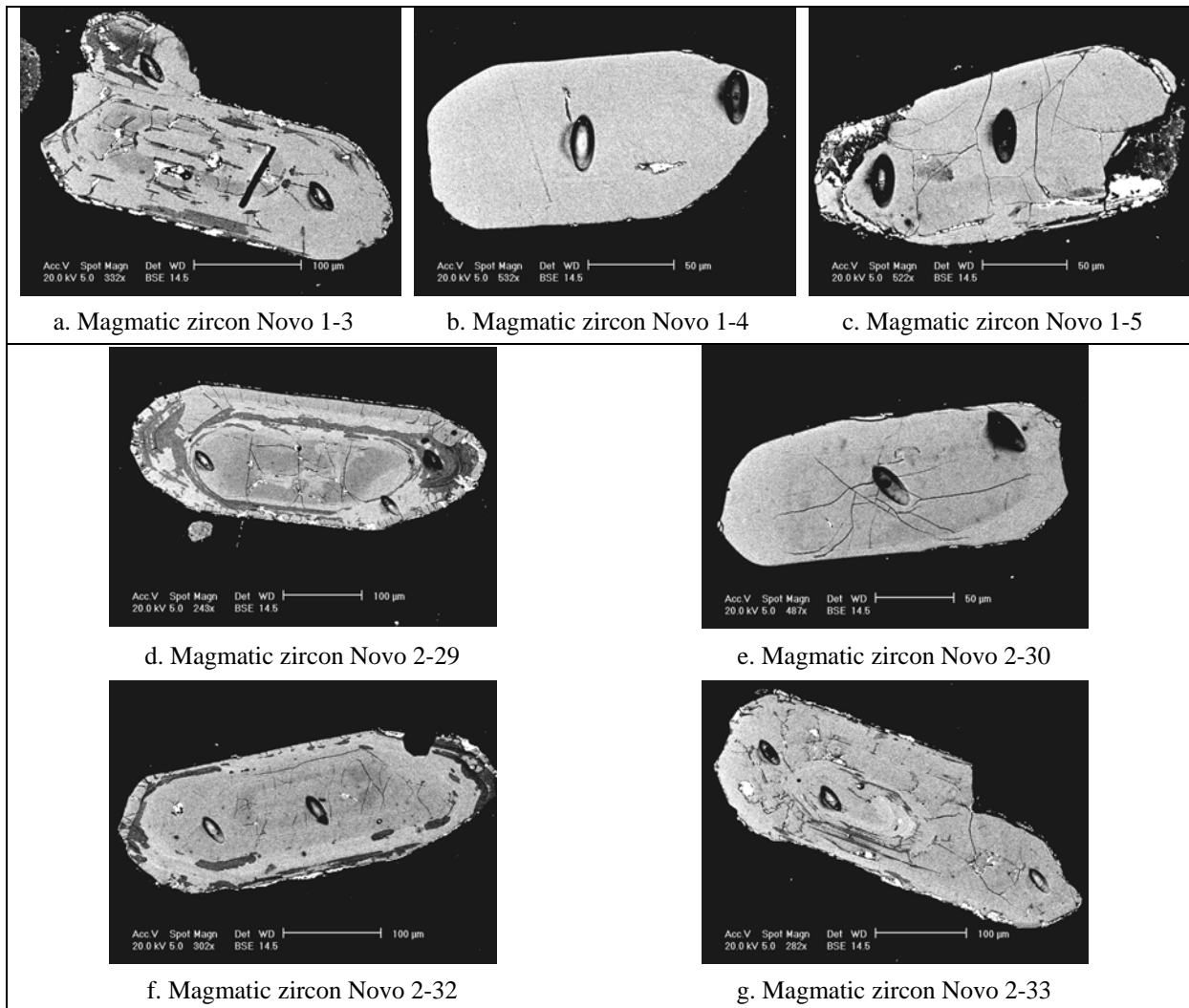
Figure II - 21. Zr vs. Th diagram of Kirovograd - Novoukrainsk rocks

5.6. U-Pb geochronology of zircon from the Novoukrainsk granites

Novoukrainsk magmatic zircons (10 crystals) of granites of Kapustjanka quarry and hydrothermal zircons (1 crystal) of albitites of Michurinka mine have been analysed with the ion microprobe CAMECA IMS 1270 (CRPG) for dating the Novoukrainsk granites and the U mineralization (*Figure II - 22*). These limpid zircons, without impurity, have been studied by BSE mode (SEM) to see their internal texture. Some of them are heterogeneous (for example *Figure II - 22a, d and g*) and present altered parts.

The Novoukrainsk granite has given an upper intercept at 2047 ± 19 Ma with a MSWD of 6.9 and a lower intercept close to around 100 Ma in a Concordia diagram (*Figure II - 23 and Figure II - 24*). This age is similar to the Kirovograd granite age obtained by Emetz et al. (2007) at 2042 ± 31 Ma within the error margins.

U-Pb isotopic analyses of hydrothermal zircon have not been successful because of either their too high U or Pb content (sometimes due to the presence of inframicroscopic uraninite inclusions), or to abnormally low Zr content due to the metamictization of crystals.



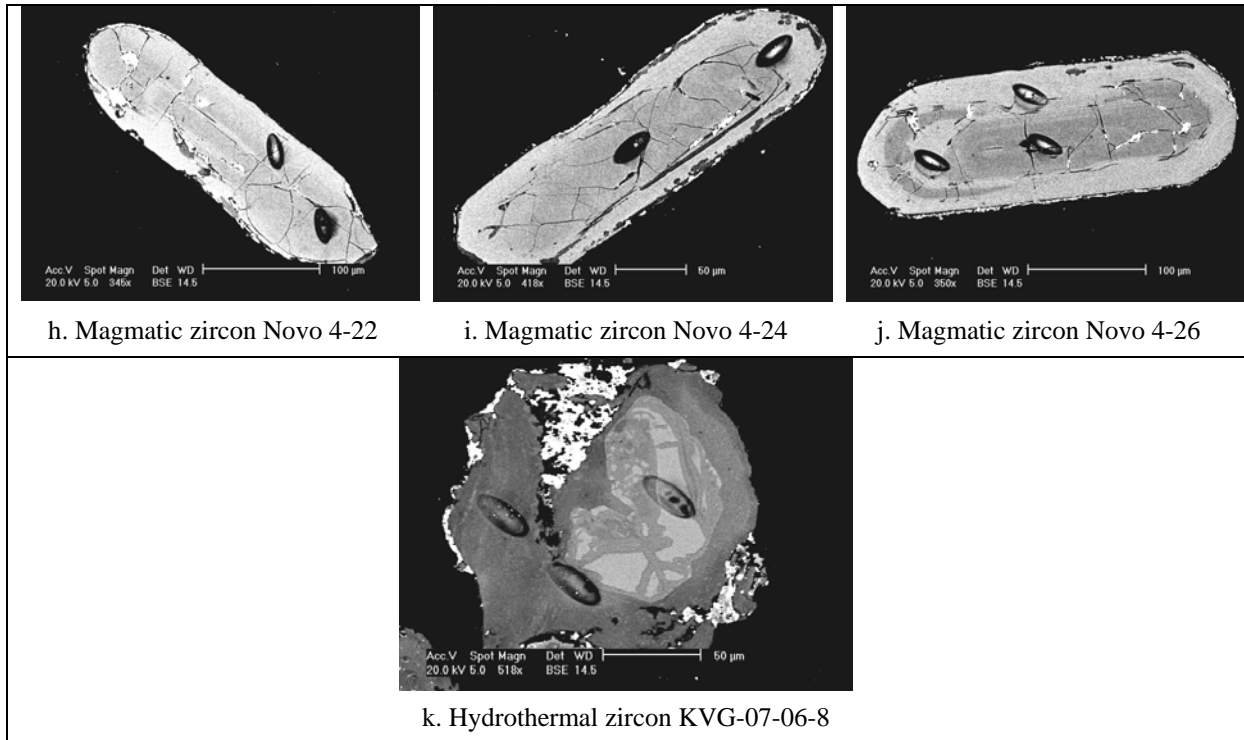


Figure II - 22. SEM microphotographs (BSE mode) of magmatic (Novo 1, 2 et 4 samples) and hydrothermal (KVG-07-06 sample) zircon crystals analyzed with the ion microprobe. Analytical spots are well visible.

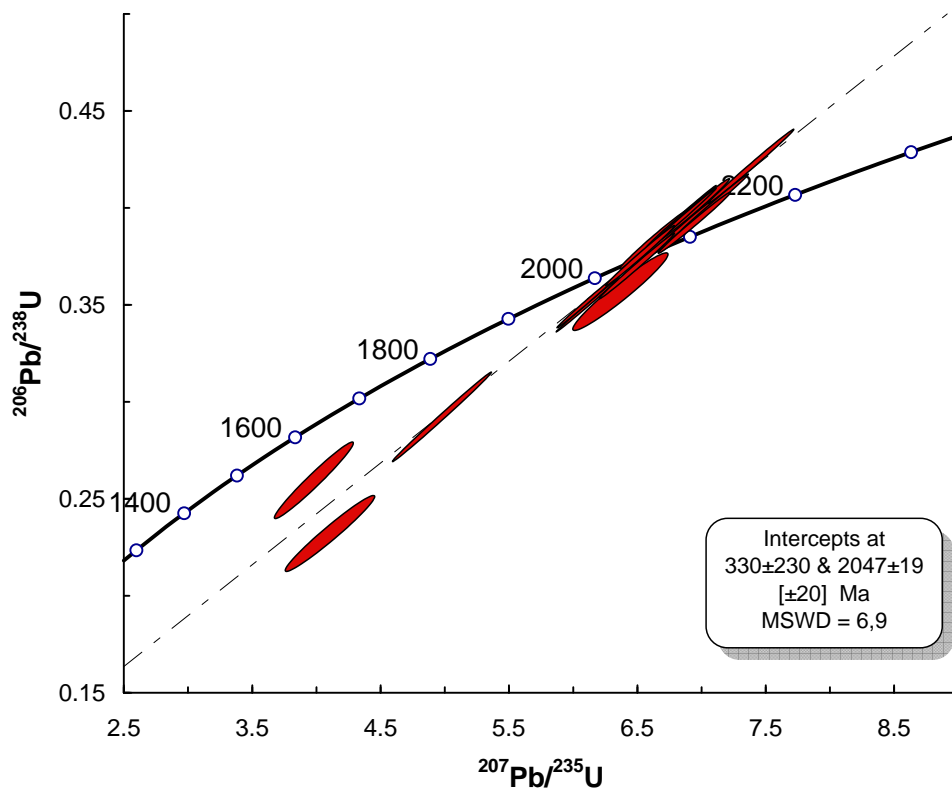


Figure II - 23. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ diagram of Novoukrainsk magmatic zircons.

Analyses	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	\pm	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	\pm	Correlation error
1-3a	6.112	0.161	0.350	0.009	0.998
1-3b	4.968	0.259	0.292	0.015	0.997
1-4a	6.844	0.182	0.396	0.010	0.998
1-4b	6.114	0.161	0.352	0.009	0.997
1-5a	6.368	0.246	0.357	0.013	0.962
2-29a	6.630	0.174	0.384	0.010	0.990
2-29b	3.962	0.204	0.260	0.013	0.974
2-29c	6.940	0.183	0.396	0.010	0.996
2-30a	6.770	0.181	0.388	0.010	0.991
2-30b	6.890	0.180	0.393	0.010	0.996
2-32a	6.841	0.179	0.395	0.010	0.995
2-32b	6.938	0.189	0.399	0.011	0.991
2-33a	7.392	0.223	0.422	0.013	0.996
2-33b	7.095	0.185	0.402	0.010	0.996
2-33c	6.944	0.186	0.393	0.010	0.993
4-24a	4.087	0.233	0.232	0.013	0.972
4-24b	6.497	0.197	0.370	0.011	0.995
4-26a	6.784	0.224	0.391	0.013	0.998
4-26c	6.525	0.179	0.376	0.010	0.994

Figure II - 24. U-Pb isotopic compositions of zircons from ion microprobe analyses used in the Concordia diagram for Novoukrainsk magmatic zircons (Figure II - 23)

6. Discussion

6.1. Geodynamic context of sodium mineralization and uranium mineralization

The sodium metasomatic zones and associated uranium mineralization of the Kirovograd - Novoukrainsk district are localized into steeply-dipping shear zones within the Kirovograd granite (Figure II - 4). These shear zones represent in fact lineaments, because they are relatively large (around 100 m), extend over several tens of kilometres, they seem to be deeply rooted and have registered multiple episodes of deformation and hydrothermal fluid circulation. The geodynamic context of the development of the hydrothermal alteration is discussed on the light of the tectonic-metamorphic evolution of the Kirovograd domain (Claesson *et al.*, 2006). The Kirovograd domain comprises remnants of Archaean granite-greenstone belts as attested by U-Pb ages obtained on zircon of c. 3.1 - 3.0 Ga. This Archaean basement is affected by high-temperature metamorphism leading to the formation of migmatites and peraluminous granites. The steep dip of the high-temperature foliation is consistent with intense horizontal shortening at the time of the presence of melt. The intrusion of calc-alkaline granitoids such as the Novoukrainsk granite dated at 2047 ± 19 Ma and Kirovograd granite dated at 2042 ± 31 Ma by U-Pb on zircon (Emetz *et al.*, 2007), is synchronous to the development of this high-grade fabric as attested by the presence of migmatitic enclaves into the granite and by the local transformation of the granites into orthogneisses. The migmatites and the granites are then intruded by highly potassic calc-alkaline Rapakivi granites (Korsun'-Novomirgorod pluton) with contacts discordant to the high-grade foliation and dated at c. 1.720 - 1.760 Ga (Shcherbak and Bartnitsky, 1995; Shcherbak *et al.*, 2002).

^{40}Ar - ^{39}Ar dating of muscovite crystals from two metasedimentary gneisses and one granitic gneiss hosting the uranium mineralization of the Krivoi Rog district, located around 100 km to the East of the Kirovograd area, yield plateau ages of around 1940 Ma (1931.3 ± 0.8 Ma, 1942.4 ± 3.0 Ma and 1937.7 ± 5.0 Ma, *Figure II - 25*). This records cooling of the muscovite gneisses below about 300°C at this age.

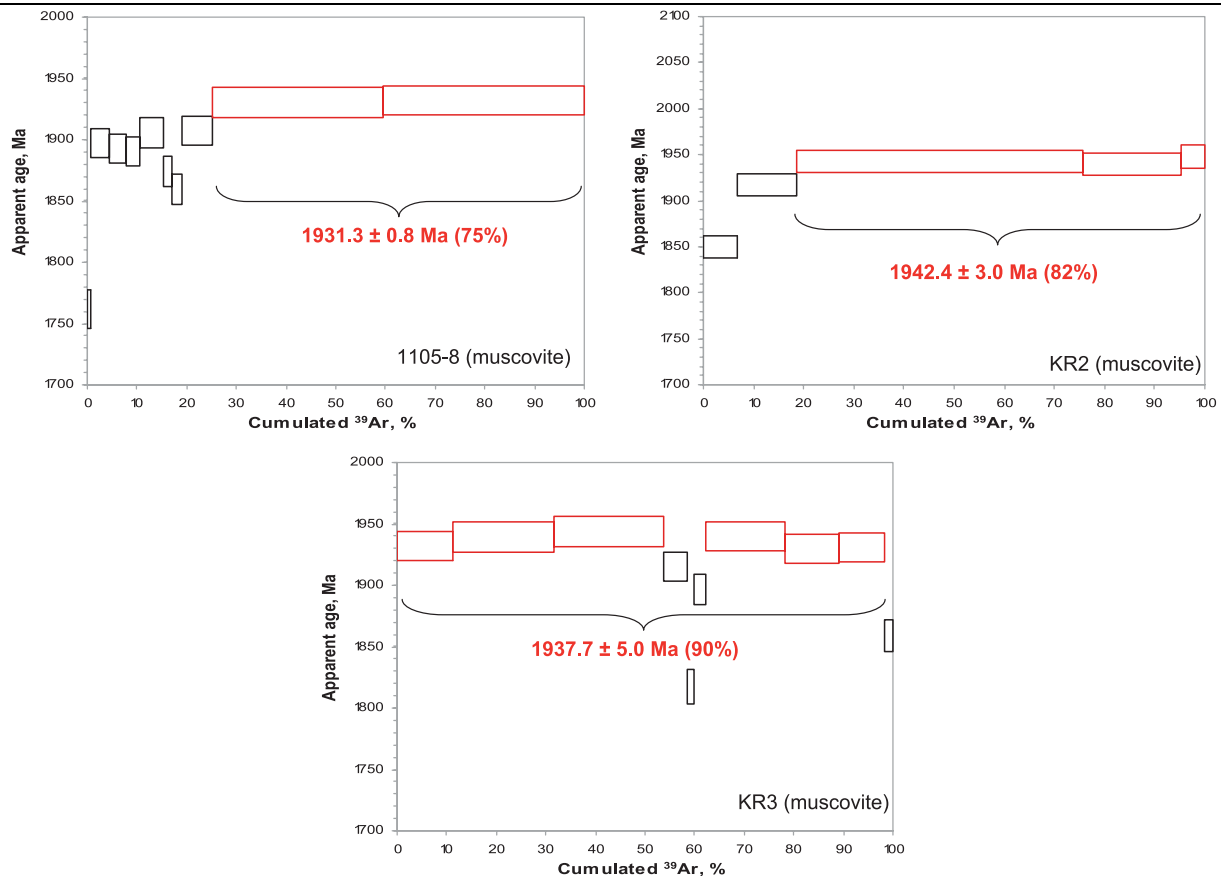


Figure II - 25. ^{40}Ar - ^{39}Ar datation of muscovite of host rocks of Krivoi Rog mineralization (by Paul Alexander)

The geodynamic context of the tectonic-metamorphic evolution central Ukraine is disputed. High-temperature metamorphism is potentially associated with the combined effects of radioactive heat production of a thickened crust and heat advection owing to magma transfer. The association of calc-alkaline and peraluminous granites call for a combination of sources for the magmas.

Calc-alkaline magmas imply melting of composite crustal and mantle sources at high-pressure generally indicative of a subduction environment (Martin, 1993). *Remark: No metaluminous samples have been studied here and we can not give the characteristics of this metaluminous magmatism.*

Peraluminous magmas are generated by partial melting of a dominantly sedimentary continental crust (Thompson, 1982; Thompson and Connolly, 1995). These apparently contradictory indications could be reconciled inferring magma genesis from multiple sources at a convergent plate boundary with magmatic and tectonic accretion to an Archaean plate margin associated with asthenospheric upwelling. It is noticeable that similar magmatic intrusions and tectonic-metamorphic events are recorded synchronously around 2.1 - 2.0 Ga at the scale of the Sarmatia craton which represents

currently a width of about 800 km (Claesson *et al.*, 2006). This suggests that the whole Sarmatia craton was affected by crustal thickening and magmatic accretion in between 2.1 and 2.0 Ga.

Albite bodies are wrapped into the granite foliation which localizes the hydrothermal alteration and the mineralization. Sodium metasomatism and uranium mineralization begin in ductile conditions as attested by their association with albite crystal-plastic deformation (*Figure II - 12e and h*). Experimental data indicate that crystal-plastic deformation of plagioclase occurs at high-temperature (> 500°C) (Wang *et al.*, 1996). Hydrothermal alteration continues at lower temperature conditions (ca. 350°C) as constrained by the P-T trapping conditions of fluid inclusions, biotite retrogression into chlorite and chlorite neof ormation (around 300°C). The upper age of this hydrothermal alteration is constrained by the emplacement age of the host granite at 2047 ± 19 Ma and its lower limit may correspond to the Ar-Ar age obtained on muscovite of ca. 1935 Ma, if the thermal regime, at this time is similar in the mineralized Krivoi Rog and Kirovograd area.

Korsun'-Novomirgorod pluton (ca. 1720 - 1760 Ma) cuts Novoukrainsk granites (ca. 2042 ± 31 Ma). The Novokonstantinovska tectonic zone is the main uranium ore bearing structure cutting Novoukrainsk granites and Korsun'-Novomirgorod pluton. Accordingly, the U mineralization should have an age younger than the 1720 Ma Korsun'-Novomirgorod Rapakivi granites. However, the uranium mineralization has been dated at around 1800 Ma. U-Pb on Novokonstantinovka Ti-U oxides give an age of 1800 ± 60 Ma (Shcherbak and Yeliseyeva, 1979). In Zhovtarichka, uranium ore deposit situated in the Kirovograd block southern part, the mineralization has dated at 1795 ± 50 Ma by U-Pb on Malacon and 1785 ± 20 Ma by U-Pb on nasturan (pitchblende) (Belevtsev *et al.*, 1995). In Partizan uranium ore deposit (in Novokonstantinovka massif), U mineralization has dated at 1810 ± 5 Ma by U-Pb on uraninite (Belevtsev *et al.*, 1995). A discordant elevated age of 1926 ± 310 Ma has given by U-Pb on Zheltorechensk pitchblende (Bonhoure, 2007) despite of a chemical calculated age of 1599 ± 90 Ma. Moreover, the Korsun'-Novomirgorod pluton and its Rapakivi granites does not mineralized. Then, there is a problem with the age of these Rapakivi granites because the mineralization age is older than their host rock.

6.2. Uranium source

The Novoukrainsk and Kirovograd granites (excepted KVG-07-12 sample) present a low U-content (maximum 3.3 ppm) and high Th/U ratios ranging from 12.7 to 21.3 for biotite - garnet granites and around 6.5 for biotite - amphibole granites. This high ratio can either reflects an initial low U-content of the magma due to partial melting of granulitic rocks typically depleted in uranium; or a leaching of uranium in the metamorphic fluids during the development of granulitization for Novoukrainsk granites. However, this last process is not favoured for uranium dissolution in the metamorphic fluids due to the apparently reducing conditions attested by the reduction of hematite.

The KVG-07-12 sample has a Th/U ratio of 2.5 as it has a high U content 12.9 ppm which is around 4 times higher than the granite Clarke values. The presence of U-rich metamict zircons (up to 0.7 wt % UO₂), U-rich monazite (up to 1.13 wt % UO₂) and uranothorite reflects the U wealth of these granites. This granite type may represent a major source of uranium for the deposits. During the episyenite formation by the quartz dissolution, Rare Earth Elements, U and Zr are immobile and the

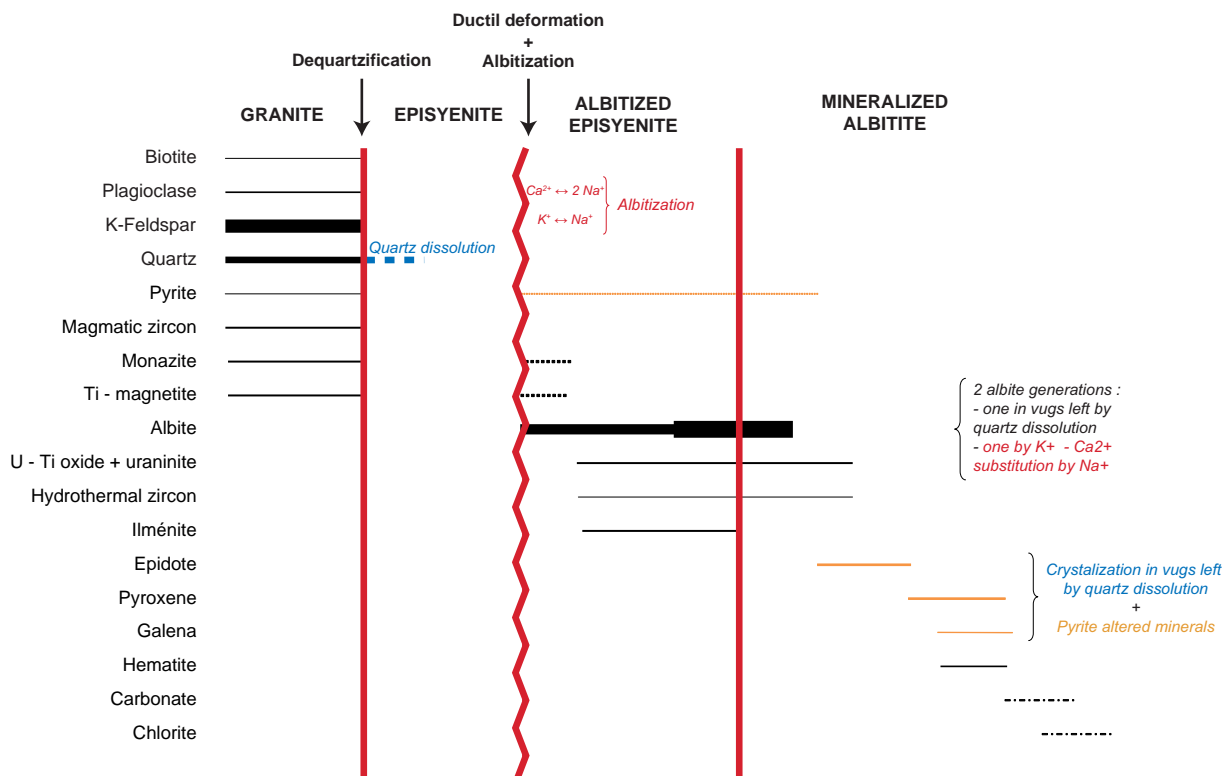
episyenite rocks have similar Th/U ratio than these Kirovograd granites. During the albitization, Rare Earth Elements contents decrease but U and Zr increase and the albitites have a lower Th/U ratio (around 0.3) due to an increase in U and a decrease in Th.

6.3. P-T-X conditions of sodium metasomatism

a. Reconstitution of the metasomatic event succession

Several stages of metasomatism are distinguished in the Kirovograd - Novoukrainsk uranium district.

- The first stage of metasomatism starts with the dissolution of quartz crystal (dequartzification or simple “episyenitization”). These episyenitized rocks present a similar chemical composition compared to the granite (REE, U and Th contents) but with a decrease of quartz content (low Q parameter value). The dissolution of quartz is followed by the alteration of K-feldspar and plagioclase by albite through the replacement of K^+ and Ca^{2+} by Na^+ with preservation of the initial texture of the minerals. The feldspar crystals undergo albite crystal-plastic deformation (as attested by the rolling extinction).
- The second stage corresponds to the crystallization of euhedral albite crystals in vugs left by quartz leaching or in the rock matrix as microcrystalline albite. Two generations of albite neocrystals crystallizing in vugs are distinguished, the first one is affected by intracrystalline deformation, the second is not.
- The third stage corresponds to the crystallization of a paragenesis of calcic minerals formation such as epidote, pyroxene, calcite and then by chlorite. This stage is associated to crystallization of U minerals (uraninite, brannerite) and Zr minerals.



b. Temperature – pressure conditions

As discussed above the highest temperature are indicated by the plastic deformation of plagioclase crystals which occurs at temperatures higher than 500°C (Wang *et al.*, 1996) and which has been observed until the early stages of albite new crystallization in the vugs left after quartz dissolution. The microthermometric studies of fluid inclusions in the non deformed albitite crystallized in the vugs give a homogenization temperature for the fluid of at least 357°C, in accordance with a temperature decrease related to the transition from the ductile to the brittle deformation regime. These temperatures are comparable to the one estimated in various environment for similar processes such as Zheltorechensk (110° - 350°C Ukraine; Maruéjol, 1989), Chhuling Khola (250 - 400°C, Nepal; Maruéjol, 1989), Margeride massif and Mont Lozère massif (French Massif Central, France: 250 - 450°C, 0.3 to 1.5 kbar; Cathelineau, 1986, 1987), Saint Sylvestre massif (French Massif Central, France: 370° ± 25°C, 200 ± 50 bars; El Jarray *et al.*, 1994) and for Tamazeght complex (Morocco: ± 300°C; Salvi *et al.*, 2000), Valhalla (Australia: 340 - 380°C; Polito *et al.*, 2007)

c. Fluid chemistry and origin

The decrease in $\delta^{18}\text{O}$ values from the granites (around 11 ‰) to the albitites (5.5 to 6.7 ‰) reflects an interaction with a low $\delta^{18}\text{O}$ fluid which may correspond to low $\delta^{18}\text{O}$ metamorphic water or to surface-derived water. The $\delta^{18}\text{O}$ value calculated for a fluid equilibrium with albite ranges from 2.2 to 2.9 ‰ at 350°C, and 3.1 and 3.8 ‰ at 400°C using the fractionation factors of Zheng (1993, 1999). Such values may correspond to surface-derived water partially equilibrated with the crust during its circulation.

Melting temperatures of the fluid inclusions indicate that the albitizing fluid had a low salinity in the order of 0 to 1.9 wt % equiv. NaCl. The low salinity of the hydrothermal fluid and the absence of fluorine in ore paragenesis further support a surface-derived origin as suggested by the low $\delta^{18}\text{O}$ value calculated for the fluid in equilibrium with albite.

Albitization, quartz dissolution and Zr transport suggest that alkaline fluids are responsible for the metasomatic alteration and that the fluids had elevated Na^+/K^+ and Na^+/H^+ ratios. The stability of albite during alteration indicated a basic pH. Alkaline pH (8 to 10) is also favourable for the U solubility (Stumm and Morgan, 1970; Rimstidt, 1979).

From the equation: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}^+ = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}^+$, the stability of K-Feldspars and albite are calculated for different pressure (Figure II - 26). The precipitation of albite is associated with an increase in temperature or for a stable temperature with an increase in the Na^+ activity. The solubility of quartz rises with an increase in temperature (Figure II - 27).

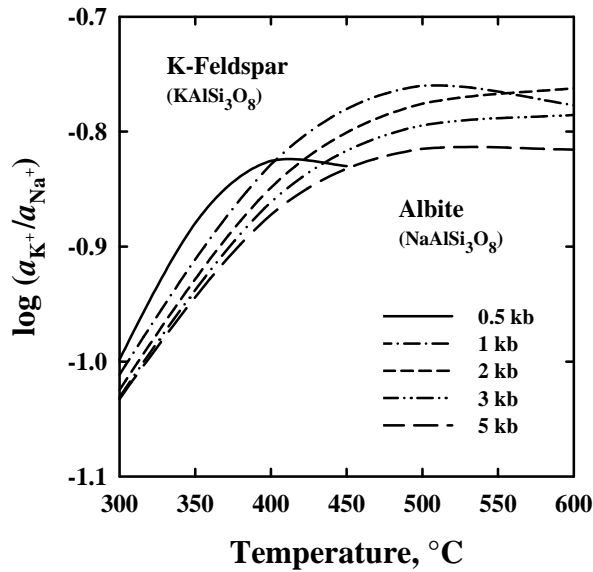


Figure II - 26. $\log (a_{K^+} / a_{Na^+})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from Johnson *et al.*, 1992; SUPCRT92) (by Richard L.)

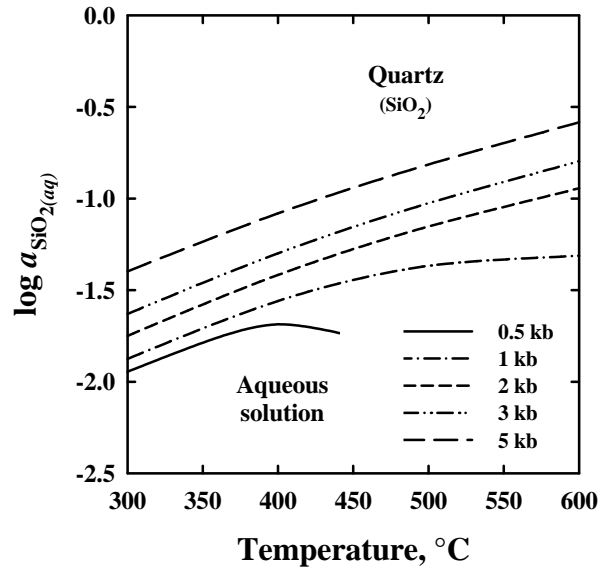


Figure II - 27. Diag 1. $\log (a_{\text{SiO}_2(\text{aq})})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from Johnson *et al.*, 1992; SUPCRT92) (by Richard L.)

6.4. Ore deposit model

The ore deposit model proposed here builds on the structural, petrographic, geochemical, fluid inclusion, oxygen isotope and geochronologic data provided above in the framework of the tectonic evolution of the Kirovograd domain. Metasomatic fluids responsible for the hydrothermal alteration have a surface-derived origin and an alkaline pH as defined on the basis of their chemical and isotopic signatures. These fluids percolate from the surface to the granitic pluton guided by shear zone of lineaments and then fractures affecting the granitic and metamorphic rocks. The fluid temperature increases during its infiltration into the crust. These hydrothermal fluids transport U and Zr leached from an easily soluble source represented by the Paleoproterozoic uranium rich peraluminous granites. After a first albitization stage corresponding to a simple exchange between K^+ and Ca^{2+} from the feldspar with Na^+ from the solution when the temperature of the fluids start to warm up and continue with quartz dissolution and crystallization of albitite with brannerite and uraninite in the vugs left by quartz dissolution and then by the crystallization of Ca-rich minerals (epidote, pyroxene and carbonates).

Silicium has a strong affinity with Zr (Pearson, 1963). Increasing silica activity in the fluid resulting from quartz dissolution favours the precipitation of hydrothermal zircon.

The fluids were very oxidizing as attested by the development of hematite in the mineralized albitites, but we have no information about the nature of the uranium complexes and the mechanisms favouring uranium deposition in the form of low Th and Zr bearing uraninite and brannerite. Without more extensive dating of the mineralization event and a regional thermochronologic study of the cooling of the basement, it is difficult to constrain the thermal regime of the crust that is associated with the infiltration of the fluids responsible of the metasomatic alteration and uranium mineralization

7. Conclusion

The Kirovograd - Novoukrainsk ore district is an occurrence where the uranium mineralization, represented by brannerite and subordinated uraninite, is associated to sodium metasomatism. This alteration process is subdivided into two stages. The first stage is defined by total quartz dissolution followed by albitization characterized by isomorphic replacement of orthoclase and plagioclase by albite associated with quartz dissolution. It is followed by the crystallization and newformation of albite crystals, calcic minerals (pyroxene (diopside and hedenbergite), epidote and calcite) and chlorite in the cavities left by quartz leaching. Structural, microthermometric and oxygen isotope data on newlyformed albite crystals indicate that the fluid responsible for the metasomatic alteration and the uranium mineralization are surface-derived fluids circulating at temperature above 500°C down to less than 300°C.

In the Kirovograd - Novoukrainsk district, uranium mineralization is associated with albitite bodies wrapped in the high-grade regional foliation affected by deformation from the crystal-plastic conditions down to brittle conditions indicative of a decreasing temperature. The granitic pluton is intruded in migmatites and is associated with amphibolite - facies ductile deformation suggesting an emplacement within a high temperature environment. Thus, deformation under decreasing temperature conditions represents colling owing to exhumation of these rocks. These data suggest that the hydrothermal fluids responsible for the sodium metasomatism and the U mineralization circulated into the host granite first guided by shear zones and then by fracturation of the more competent newly-formed albitite bodies as they lost their quartz crystals by leaching.

In the East European Craton, other U mineralizations have been described at Zheltorechenskoe and Pervomaiskoe uranium ore deposits (in the Krivoï Rog district), and all are associated with this alkali hydrothermal process affecting granitoids but also metasediments as the quartz banded iron formations. U ore deposits are situated along the large lineaments in the Kirovograd block (Kirovogradsk, Novokonstantinovka, Zvenigorod-Annovsk, and Subbotsk-Moshorinsk), such as Zhovtarichka and Partizan in Novokonstantinovka massif. These occurrences present the same characteristics than Michurinka ore deposit where sodium metasomatism is developed associated to U mineralization.

It is possible that other mineralized zones may exist along these lineaments but also in other part of the East European Craton.

References

- Belevtsev N.Y., Koval V.V., Bakarzhiev A.H., et al. (1995)** Genetic types and features of distribution of uranium deposits of Ukraine. Editor N.Y.Belevtsev, Kiev: Nauchnya mysl, 400 p.
- Bodnar R.J. (2003)** Re-equilibration of fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 32: 213-230.
- Bogdanova S.V., Pashkevich I.K., Gorbatshev R. and Orlyuk (1996)** Riphean rifting and major Palaeoproterozoic boundaries in the East European Craton: geology and geophysics. *Tectonophysics*, 268:1-22.
- Bogdanova S.V., Gorbatshev R. and Garetsky R.G. (2005)** East European Craton. In: Selley R, Cocks R. and Plimer I. (eds) *Encyclopedia of Geology*, 2. Elsevier, Amsterdam: 34-49.
- Bonhoure J. (2007)** Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels. Thèse INPL, 390 p.
- Boulvais P., Ruffet G., Cornichet J. and Mermet M. (2007)** Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos* 93: 89-106.
- Cathelineau M. and Nieva D. (1985)** A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres geothermal system (Mexico). *Contribution to Mineralogy and Petrology* 91: 235-244.
- Cathelineau M. (1986)** The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: Quartz dissolution and related subsolidus changes. *Journal of Petrology* 27 (4): 945-965.
- Cathelineau M. (1987)** U-Th-REE mobility during albitization and quartz dissolution in granitoids: evidence from south-east French Massif Central. *Bulletin de la société française de Minéralogie et de Cristallographie* 110: 249-259
- Cathelineau M. (1988)** Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals* 23: 471-485.
- Claesson S., Bibikova E., Bogdanova S. and Skobelev V. (2006)** Archean terranes, Palaeoproterozoic reworking and accretion in Ukrainian Shield, East European Craton. *Geological Society of London, Memoirs*, 32: 645-654.
- Debon F. and Le Fort P. (1983)**. A chemical - mineralogical classification of common plutonic rocks and associations: *Earth Sciences*, 73: 135-149
- Debon F. and Le Fort P. (1988)**. A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations : principles, method, applications: *Bulletin de minéralogie*, 111: 493-510
- Deloule E., Alexandrov P., Cheilletz A., Laumonier B. and Barbey P. (2002)** In situ U-Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: the Canigou orthogneisses, *International Journal of Earth Science (Geologisches Rundschau)* 91: 398-405.
- El Jarray A., Boiron M.C. and Cathelineau M. (1994)** Percolation microfissurale de vapeurs aqueuses dans le granite de Pény (Massif de Saint Sylvestre, Massif Central) : relation avec la dissolution du quartz, *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris*, t. 318, série II : 1095 - 1102.

Emetz A.V., Ponomarenko O.M., Cuney M., Petrichenko K.V., Shcherbak D.M., Cinelu S. (2007) Mineralogical and geochemical patterns and age of uranium ores in albitites of the Kirovograd block by the example of the Novokostantynivka U deposit (Novoukrainka granite massif, Ukrainian Shield). *Mineralogical Journal*, 29 (2): 102-110.

Esipchuk K.E., Sheremet E.M., Zinchenko O.V., et. al. (1990) The petrology, geochemistry and ore content of intrusive granitoids of the Ukrainian Shield. Executive Editor I.B.Scherbakov; Kiev: Nauk. mysl., 236 p.

Golub E.N. (1992) Petrology and petrochemistry of basic and metabasic rocks of the Ukrainian Shield. *Geochemistry and ore formation*, 19: 70-78

Johnson J.W., Oelkers E.H. and Helgeson H.C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Comput. Geosci.*, 18: 899-947.

Kish L. and Cuney M. (1981) Uraninite albite veins from the Mistamisk valley of the Labrador Trough, Québec. *Mineralogical Magazine* 44: 471-483.

Leroy, J. (1978) The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Cruzille district (western Massif Central, France: Geologic and fluid inclusion studies. *Economic Geology*, 73: 1611-1634.

Martin H. (1993) The mechanisms of petrogenesis of Archean continental crust-comparison with modern processes. *Lithos*, 30: 373-388.

Maruéjols, P. (1989) Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement de Lagoa Real (Brésil) et exemples complémentaires de Xihuashan (SE Chine), Zheltorechensk (Ukraine) et Chhuling (Népal central), UMR G2R CREGU. UHP, Nancy, pp. 428.

Maruéjols P., Cuney M. and Turpin L. (1990) Magmatic and Hydrothermal R.E.E fractionation in Xihuashan granites (SE China). *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104: 668 - 680

Oesterlen M. and Vetter U. (1986) Petrographic-geochemical characteristics and genesis of an albitized uraniferous granite in northern Cameroon, Africa. *Vein type uranium deposits, I.A.E.A. -TECDOC-361*: 113-142.

Pearson R.G. (1963) Hard and Soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85 (22): 3533-3539

Polito P.A., Kyser T. K. and Stanley C. (2007) The Proterozoic, albitite-hosted, Valhalla uranium deposit, Queensland, Australia: a description of the alteration assemblage associated with uranium mineralisation in diamond drill hole V39. *Mineralium deposita* DOI 10.1007/s00126-007-0162-2

Porto da Silveira C.L., Schorscher H.D. and Miekeley N. (1991) The geochemistry of albitization and related uranium mineralization, Espinharas, Paraiba (PB), Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* 40: 329-347.

Rasmussen B. (2005) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at ~ 250°C. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 150: 146-155.

Rimstidt J.D. (1979) The kinetics of silica-water reactions. *Doctoral Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA*, 148 p.

Ruhmann F., Raynal and Lavoie (1986) Monts Ottish, Canadian *Journal of Earth Sciences* 23: 1742-1759.

- Salvi S., Fontain F., Monchoux P., Williams-Jones A.E. and Moine B. (2000)** Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: Evidence from the Tamazeght complex (Morocco). *Economic Geology* 95: 559-576
- Shcherbak D.N. and Yeliseyeva G.D. (1979)** Distribution of lead isotopes in sodic metasomatites. *Geol. journal*, 5: 129-133.
- Shcherbak M.P. and Bartnitsky E.N. (1995)** Isotope marks of geological and stratigraphic scale of the Precambrian of the Ukrainian Shield. *Geochemistry and Ore Formation*, 21, 3-24 [in Russian].
- Shcherbak M.P. and Bobrov O.B. (2005)** Mineral deposits of Ukraine, Vol. I, Metalliferous mineral deposits, pp. 783
- Shcherbak N.P., Artemenko G.V., Skobelev V.M., et al. (2002)** Precambrian geochronology of the Ukrainian Shield on the basis of reference isotope data. *Mineralog. Zhurn.* n° 2/3: 87-100.
- Smirnov V.I. (1977)** Ore deposits of the U.S.S.R. Vol I - III: London, Pitman Publishing, pp. 491.
- Stacey J.C. and Kramers J.D. (1975)** Approximation of terrestrial lead isotopes evolution by a two stage model, *Earth and Planetary Science Letters* 26: 207-221.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1970)** Aquatic geochemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-interscience publication, 583 p
- Tarasov N.N. (2004)** Geotectonic position and structure of the Novoukrainsk uranium ore field (Ukrainian shield). *Geology of Ore Deposits*, 26 (4): 237-251.
- Thompson A.B. (1982)** Dehydration melting of pelitic rocks and generation of H₂O undersaturated granitic liquids. *Am. J. Science*, 282: 1567-1595.
- Thompson A.B. and Connolly J.A.D. (1995)** Melting of the continental crust: Some thermal and petrological constraints on anatexis in continental collision zones and other tectonic settings. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B8): 15,565-15,579.
- Wang Z., Dresen G. and Wirth R. (1996)** Diffusion creep of fine-grained polycrystalline anorthite at high-temperature. *Geophysical Research Letters*, 23 (22) : 3111-3114.
- Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Von Quadt A., Roddick J.C. and Spiegel W. (1995)** Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses, *Geostandards Newsletter* 19: 1-23.
- Xu B-L. and Zheng Y-F. (1999)** Experimental studies of oxygen and hydrogen isotope fractionations between precipitated brucite and water at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (13-14): 2009-2018.
- Zheng Y-F. (1993)** Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (5): 1079-1091. Re-equilibration of fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 32: 213-23

**“Charnockitization” of Novoukrainsk
granitoidic complex**

Sandrine CINELU ¹, Michel CUNEY ¹, Pierre BARBEY²,

Alexander EMETZ ³, Olivier VANDERHAEGHE ¹, Philippe BOULVAIS ⁴

¹ *G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France*

² *CRPG, UPR-CNRS 2300, BP 20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

³ *Institute of Geochemistry Mineralogy and Ore Formation 34 Palladinaa v; Kiev - 142 Ukraine*

⁴ *Géosciences Rennes - UMR CNRS 6118, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 35042 Rennes
Cedex, France*

Abstract: The Novoukrainsk plutonic complex belongs to the Kirovograd - Novoukrainsk domain part of the Volgo-Uralia Proterozoic craton. The Novoukrainsk plutonic complex is dominated by a highly potassic granite associated with gabbro-norites, gabbro-monzonites, and biotite-garnet granites.

This paper documents the solid-state transformation of the main granite into granulite facies by metamorphism without deformation and presents a characterization of the two facies composing the main granite. The main granite comprises two facies distinguished a red and dark greenish facies. These granites have a very high Th/U (about 17). They are the same texture and are composed by large euhedral K-feldspar, xenomorphic quartz, poecilitic garnet, chloritized biotite, iron oxides, titanium dioxides and sulphurs, monazite and metamict zircon developing some radial fissures in enclosing minerals.

The greenish rock present newly formed K-feldspars as rims around garnet crystal, abundant myrmekite structures, the most typical feature is the biotite alteration into hypersthene and the change of coloration of the feldspar from red to dark green colour. Geochemical data give a slight increase in Heavy Rare Earth Elements and Y in the greenish rock, and a decreasing of Rb and Cs contents. No K is losing because it is incorporated into newly formed K-feldspars.

This rock is therefore a granulite resulting from the alteration of the Novoukrainsk granite with a charnockitic mineral assemblage. However, trace elements compositions are also very similar between granite and granulite of Novoukrainsk. Then, the alteration system should be a closed system with elements redistribution in different minerals.

Micrometric study gives carbonic fluid inclusions trapped in garnet and nitrogenous fluid inclusions trapped in quartz. (i) The carbonic fluid inclusions (CO₂ - N₂ composition with 95.5 mol % of CO₂ minimum) have a melting temperature of CO₂ (T_{mCO₂}) ranged between -56.5 and -55.9°C and a lowest homogeneous temperature of CO₂ (Th_{CO₂}) of 20.8°C. (ii) Nitrogen-rich fluid inclusions contain until up to 8 mol % of CO₂, up to 100 mol % of N₂, sometimes H₂ detected (up to 3 mol %) with or without O₂ (up to 10 % mol).

Keywords: Novoukrainsk, charnockite, granite, CO₂-rich metasomatic fluids, East European shield.

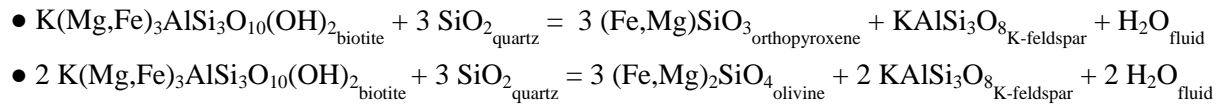
1. Introduction

“Charnockite” is the name proposed by *Holland (1900)* for hypersthene-bearing granitic rock from the Madras area (India), which may also more rarely contain fayalite. Charnockites range from rocks with an igneous composition and magmatic texture, defined as orthopyroxene-granite (*Kleinefeld, 2002*) (*Streckeisen, 1976; Le Maitre et al., 1989*), to granulite-facies rocks with a tectonic-metamorphic foliation (*Isachsen, 1968; Shelley, 1993*).

Accordingly, three processes are proposed to attest for the formation of charnockites:

- (i) Crystallization of a granitic magma in granulite facies conditions (*Le Maitre, 1989*),
- (ii) Metamorphism of granitic rocks in granulite facies conditions (*Newton et al., 1980*),
- (iii) Metasomatism of a granitic rock resulting from infiltration of CO₂-rich and H₂O-poor fluid (*Pichamuthu, 1960 ; Jarnardhan et al., 1979 ; Harley and Santosh, 1995 ; Satish-Kumar and Santosh, 1998 ; Santosh and Tsunogae, 2003 ; Cuney et al., 2006*).

Metasomatic charnockites have been demonstrated on the basis of “incipient” or “arrested” charnockite described by *Pichamuthu (1960)* from Kabbaldurga (South India) and characterized by partial or complete breakdown of hornblende, biotite and garnet, leading to the crystallization of orthopyroxene (hypersthene) and K-feldspar rims. The question of whether a granitic rock crystallizes to a charnockitic assemblage is determined by the principal equilibrium (*Frost and Frost, 2008*):



Macroscopically, “incipient” charnockite has a dark grey green colour. *Howie (1967)* notes that this colour is due to an abundance of chlorite veinlets formed during late stage alteration of orthopyroxene.

The source of the CO₂-rich fluids and the conditions of their circulation remain controversial (*Kerkhof and Grantham, 1999*). They have been attributed to a mantle source (*Dunai et al., 1995*) but recent papers invoke the role of carbonates recycled in the mantle in subduction zones.

The aim of this paper is to characterize the transition from granite to charnockite in rocks from the Novoukrainsk plutonic complex (Ukraine) based on petrologic and geochemical data and on a fluid inclusion study. These data constrain the P, T conditions of the granite-charnockite transformation and document the chemical composition of the fluids responsible for the metasomatic alteration.

2. Geological setting

Novoukrainsk plutonic complex, located in the central part of Sarmatia craton, belongs to the Archaean to Paleoproterozoic Kirovograd-Novoukrainsk domain (Orovetsky, 1983; Tarasov, 2004) (Figure II - 28). This domain is situated between the Bol'shoi - Krivoi Rog (to the East) and the Odessa (to the West) structure zones.

The uranium ore deposits are distributed along three major tectonic zones:

(i) The Krivorozhsk lineament occurs at the eastern border of the Kirovograd domain. The Krivoi Rog city is located on this structure. The first uranium ore deposits associated to the sodium metasomatism, Zheltorechenskoe and Pervomaiskoe, were discovered at the end of 1940s (Tarasov, 2004) in the Krivoi Rog metasedimentary formations (quartzites, quartzites with magnetite, amphibolites, schist with magnetite - amphibole, metapelites, talc-schists, marbles). These metasedimentary formations host large iron-rich ores of banded iron formation type.

(ii) The Kirovograd lineament is developed at the margin between a metamorphic and migmatitic rock package intruded by elongated discontinuous bodies of the Kirovograd - Zhitomirsky granites, rich in restitic inclusions and the nearly circular Kirovograd plutonic complex dated by U-Pb on zircon at 2042 ± 31 Ma by Emetz *et al.* (2007).

(iii) The Novokonstantinovka lineament has contiguous faults. Along these faults, granites undergo a greenschist facies alteration and haloes of sodic metasomatites are developed. The Lesnoye and Dokuchayevka ore deposits are localised along this structure.

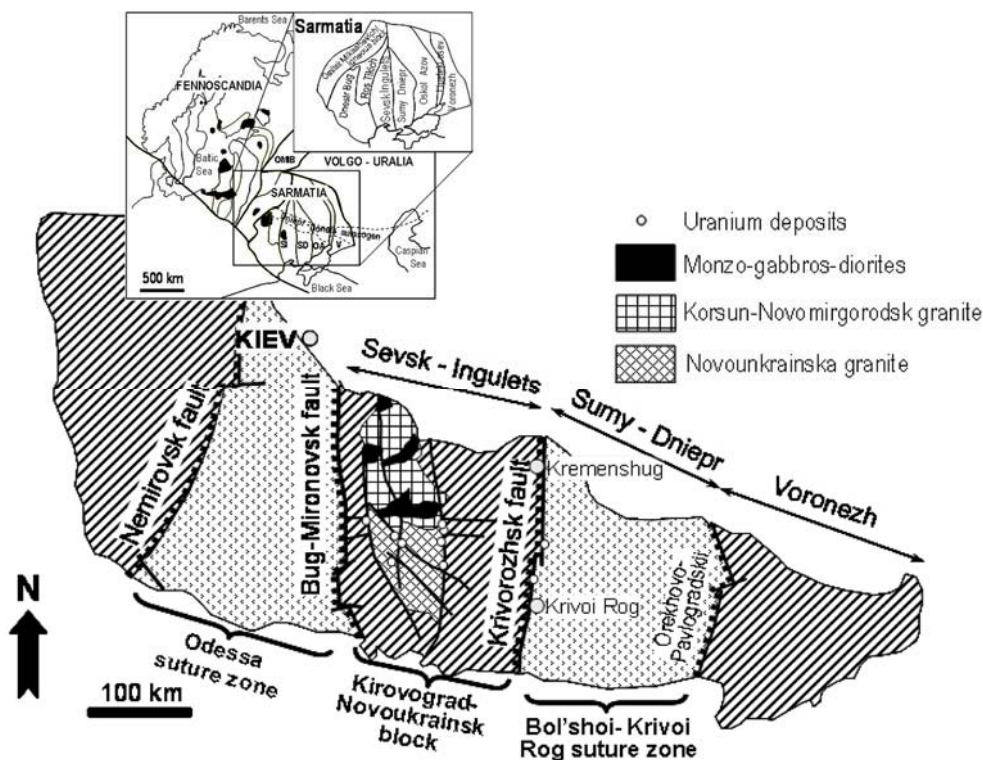


Figure II - 28. The Sevsk-Ingulets block and the major suture zones: Bol'shoi - Krivoi Rog (at the East) and Odessa (at the West), delimited by the Krivorozhsk fault and the Bug-Mironovsk fault respectively (modified from Tarasov, 2004)

The magmatic rocks of Novoukrainsk massif are from basic gabbro-norites and gabbro-monzonites to acid garnet-biotite, biotite and aplite-pegmatitic granites, but the garnet-biotite-pyroxene granites are predominant (*Esipchuk et al., 1990; Golub, 1992; Emetz et al., 2007*). In the Novokonstantinovka deposit a well developed metasomatism zonation is observed around the ore bodies from the host biotite-garnet granites - gneisses of Novoukrainsk to the mineralized albitites localized in the core of tectonic structures.

3. Analytical techniques

The different samples of Novoukrainsk granites (*Table II - 6*) have been studied in transmitted and reflected light optical microscopy, Scanning Electron Microscopy (S.E.M HITACHI) coupled with a Dispersion of Energy Spectrometer (EDS) (*SCMEM, Vandœuvre-lès-Nancy, France*), to visualize complex zonings and mineral phases, and electronic microprobe CAMECA SX 100, equipped with 5 spectrometers (*SCMEM, Vandœuvre-lès-Nancy, France*).

Trace elements concentration have been obtained using the Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) of SARM laboratory (*CRPG-CNRS, Nancy, France*), which is associated with ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry) for major elements of the whole rock.

Fluid inclusions have been studied by microthermometry using the R-CHAIX M.E.C.A coupled with Raman spectroscopy in order to characterize the gas phases (*G2R laboratory, Nancy, France*)

Samples	Location	Rock type
KVG-07-15	Kapustjanka open pit	Granite/greenish Novoukrainsk rock contact
KVG-07-16		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-17		Greenish Novoukrainsk rock/granite contact
KVG-07-18a		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-18b		Greenish Novoukrainsk granite
KVG-07-19		Potassic granite Novoukrainsk
KVG-07-20	Voinovka open pit	Greenish Novoukrainsk rock/granite contact
KVG-07-21		Greenish Novoukrainsk rock
KVG-07-22		Potassic granite

Table II - 6. Location of Kirovograd - Novoukrainsk samples

4. Field relations and petrographic features of Novoukrainsk granites

4.1. Map scale geometry of the Novoukrainsk plutonic complex

The Novoukrainsk plutonic complex occupies an area of 3000 km² and includes small bodies of monzonites, hypersthene - granites (charnockite), interpreted as products of an initial phase of the granite formation (Tarasov, 2004). The dominant igneous facies of the Novoukrainsk plutonic complex is garnet - biotite - pyroxene granites with K-feldspar phenocrysts (size of 5-7 cm long/ 1-2 cm large) which are locally accumulated, defining a shallow-dipping magmatic foliation. The plutonic complex also comprises gabbro-norites, gabbro-monzonites, garnet-biotite, biotite and aplite-pegmatitic granites (Esipchuk et al., 1990; Golub, 1992; Emetz et al., 2007). The dominant granitic facies is in transitional contact with dark-green plutonic rock named monzonite. These monzonites were interpreted as representing distinct plutons intrusive into the granite.

However, the contact between the red granites and the so called monzonites observed in the quarries does not appear to be a magmatic contact. In fact, the two types of rocks present the same grain size, texture and structure on each side of the contact. The K-feldspar megacrysts have the same size and orientation and underline a subhorizontal magmatic fabric. Garnet minerals have the same size on each side of the contact. The main macroscopic variation between these two rock types is the change of colour. (*Figure II - 29a*)

Rocks from the Novoukrainsk plutonic complex have been sampled from the large Kapustjanka and Voinovka quarries exploited as decorative stone.

4.2. Petrographic features of Novoukrainsk granites

The red Novoukrainsk granites, defined as biotite-garnet potassic granite, are mainly constituted by elongated (around 1.5 cm), euhedral, pink-red, K-feldspar (sometimes Carlsbad twinned crystal), euhedral to xenomorphic quartz (up to 1 cm large), large xenomorphic plagioclase crystals, poecilitic garnet (red-brown, 5 mm large, almandine), subeuhedral chloritized biotite, metamict zircon, monazite with radial fissures and iron oxides (magnetite, ilmenite), titanium dioxides and rare pyrite. Some myrmekitic textures are locally developed between quartz and orthoclase.

The greenish Novoukrainsk “monzonite”, presents globally the same mineralogy: large euhedral K-feldspar, xenomorphic quartz, poecilitic garnet, chloritized biotite (less than in the red granites), iron oxides, titanium dioxide and sulphur, monazite and metamict zircon developing some radial fissures in enclosing minerals (*Figure II - 29b*). Nevertheless, there are some differences between these two types of granites. The Novoukrainsk “monzonite” presents K-feldspars rims developed around garnet (*Figure II - 29c*), myrmekite structures are much more abundant forming sometimes a matrix, and the most typical feature is the biotite alteration into hypersthene (*Figure II - 29d*) and the change of coloration of the feldspar from red to dark green colour corresponding to the reduction of iron.

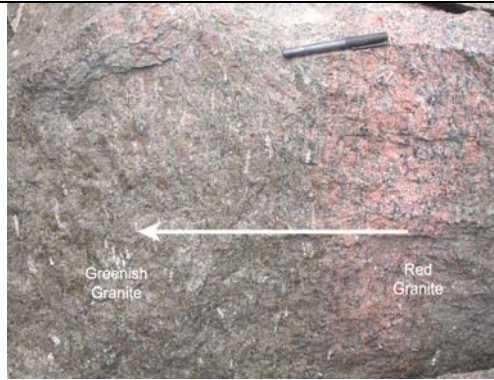


Figure II - 29a. Contact between the red Novoukrainsk granite and the so called monzonites observed in the Voinovka quarry

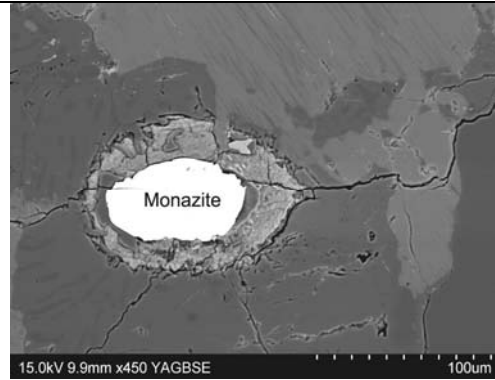


Figure II - 29b. Monazite with some radial fissures and a radioactive decay rim

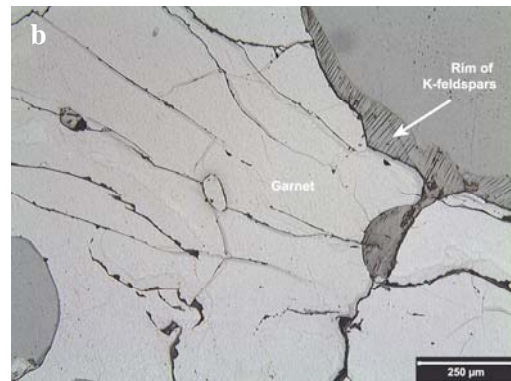
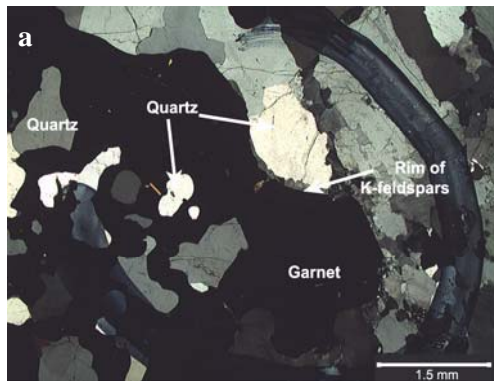


Figure II - 29c. K-feldspars rims developed around the garnet (KVG-07-18 sample): a) in analyzed transmitted polarized light, b) in reflected polarized light.

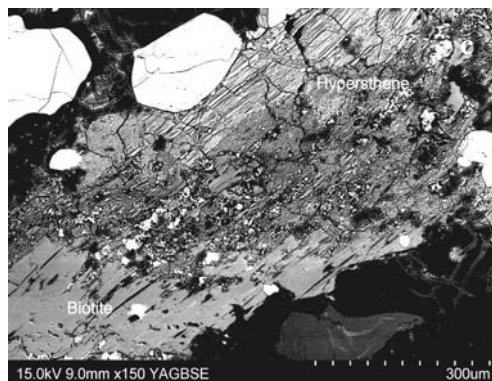
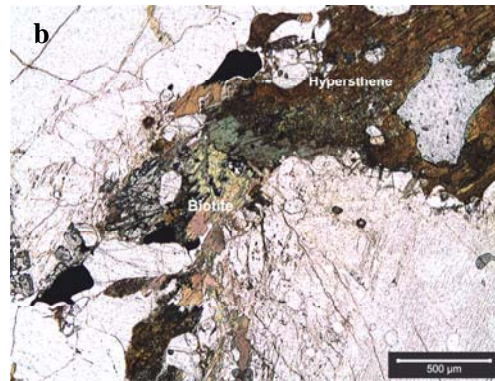
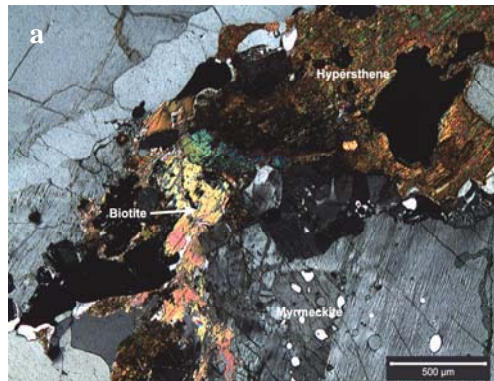


Figure II - 29d. Biotite alteration into hypersthene (KVG-07-18 sample). Photo a: in analyzed transmitted polarized light. Photo b: in transmitted polarized light. Photo c: zoom in retro-diffused electron mode (MEB).

Figure II - 29. Photos of Novoukrainsk granites (to the field into the microscope)

Samples	F	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Total
19-c1	1.66	0.14	34.96	13.87	5.62	9.26	<l.d	5.03	<l.d	<l.d	25.92	<l.d	96.46
19-c2	<l.d	8.69	62.85	24.04	<l.d	0.31	5.17	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	101.06
19-b3	1.73	<l.d	35.28	14.01	5.67	9.15	<l.d	4.82	<l.d	<l.d	25.77	<l.d	96.44
19-b6	1.72	<l.d	34.42	14.03	5.53	9.24	<l.d	4.91	<l.d	<l.d	26.23	<l.d	96.07
19-a9	1.63	<l.d	34.60	13.75	5.30	9.31	<l.d	4.95	<l.d	<l.d	26.73	<l.d	96.28
19-a11	1.66	<l.d	34.64	13.55	5.55	8.78	<l.d	4.62	<l.d	<l.d	27.82	<l.d	96.62
19-a12	1.11	0.13	32.09	15.19	5.61	6.54	<l.d	4.04	<l.d	<l.d	30.54	<l.d	95.26
19-a14	1.54	<l.d	34.88	13.84	5.60	9.15	<l.d	4.75	<l.d	<l.d	27.54	<l.d	97.30
18b-a1	0.56	<l.d	35.13	14.76	7.19	9.07	0.08	4.68	<l.d	<l.d	25.54	<l.d	97.00
18b-a2	0.71	<l.d	34.64	14.31	7.21	9.23	<l.d	4.72	<l.d	<l.d	24.33	<l.d	95.14
18b-b15	1.40	0.12	34.50	13.67	9.84	8.88	0.14	4.71	<l.d	<l.d	19.52	<l.d	92.76
18b-b16	1.36	<l.d	34.58	13.64	9.93	9.00	0.09	4.80	<l.d	<l.d	20.51	<l.d	93.91
18b-b17	1.16	<l.d	36.50	14.13	10.59	9.15	<l.d	4.94	<l.d	<l.d	19.91	<l.d	96.39
18b-c24	0.46	<l.d	34.58	15.37	6.52	8.92	<l.d	5.04	<l.d	<l.d	25.13	<l.d	96.01
18b-c28	0.88	<l.d	35.94	15.50	8.60	9.12	<l.d	3.39	<l.d	<l.d	23.78	<l.d	97.22
15-c11	0.65	<l.d	35.26	14.16	7.27	9.16	<l.d	4.94	<l.d	<l.d	24.64	<l.d	96.07
15-c20	0.60	<l.d	34.99	13.89	7.07	8.94	<l.d	4.96	<l.d	<l.d	24.30	0.19	94.92
16-a1	<l.d	<l.d	38.32	13.90	5.22	0.13	1.36	<l.d	<l.d	<l.d	29.08	<l.d	88.02
16-a2	0.93	<l.d	35.75	14.47	8.36	9.18	<l.d	4.47	0.25	<l.d	24.05	<l.d	97.45
16-a4	0.98	<l.d	34.91	14.10	8.08	9.00	<l.d	4.43	<l.d	<l.d	23.98	<l.d	95.47
16-a6	1.14	<l.d	35.41	14.08	9.26	9.32	<l.d	4.55	<l.d	<l.d	23.34	<l.d	97.10
16-b8	1.10	<l.d	36.23	14.41	9.73	9.17	<l.d	4.92	<l.d	<l.d	21.09	<l.d	96.63
16-b9	1.10	0.10	37.19	15.28	10.77	8.83	<l.d	4.76	<l.d	<l.d	22.10	<l.d	100.10
16-c11	1.61	<l.d	36.71	13.99	11.57	9.53	<l.d	4.16	<l.d	<l.d	19.51	<l.d	97.08
18a-a3	0.77	0.09	36.05	15.61	11.48	9.32	<l.d	4.67	<l.d	<l.d	17.46	<l.d	95.46
18a-b11	0.84	0.13	31.43	16.25	14.35	4.05	<l.d	3.09	<l.d	<l.d	19.74	<l.d	89.89
18a-c13	1.61	<l.d	39.38	13.00	14.23	8.39	<l.d	0.68	<l.d	<l.d	18.25	<l.d	95.54
18a-c15	0.78	<l.d	37.12	18.21	12.05	9.05	<l.d	0.18	<l.d	<l.d	18.88	<l.d	96.26
18a-c16	0.66	<l.d	35.43	18.46	10.44	9.10	<l.d	0.25	<l.d	<l.d	21.23	<l.d	95.57
18a-c21	0.72	<l.d	36.24	14.62	9.64	9.41	<l.d	4.74	<l.d	<l.d	20.51	<l.d	95.87
18a-c22	0.64	<l.d	35.70	15.45	10.65	8.18	0.08	4.19	0.23	<l.d	20.73	<l.d	95.84

Table II - 7a. Chemical analyses of biotites of Novoukrainsk granites (*microprobe SX 100*)

Samples	F	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Total
18b-a3	<l.d	<l.d	1.21	0.22	0.52	0.08	5.53	<l.d	<l.d	1.39	50.54	<l.d	59.47
18b-a4	1.90	<l.d	39.37	13.98	11.92	8.33	<l.d	0.78	<l.d	<l.d	20.42	<l.d	96.70
18b-a5	<l.d	0.16	43.79	5.36	3.81	0.28	2.48	<l.d	<l.d	<l.d	29.92	<l.d	85.81
18b-a6	<l.d	0.18	42.05	5.18	4.60	0.22	1.78	0.09	<l.d	<l.d	30.44	<l.d	84.52
18b-a7	<l.d	<l.d	41.45	4.95	3.57	0.18	2.56	0.09	<l.d	<l.d	28.46	<l.d	81.26
18b-a8	<l.d	<l.d	42.27	5.18	3.64	0.22	2.52	0.10	<l.d	0.22	29.63	<l.d	83.79
18b-a9	<l.d	<l.d	44.53	6.78	5.78	0.28	2.25	<l.d	<l.d	<l.d	30.05	<l.d	89.67
18b-a10	<l.d	<l.d	42.04	5.30	4.57	0.24	1.65	0.10	<l.d	<l.d	30.70	<l.d	84.60
15-a1	<l.d	<l.d	44.42	6.06	4.05	0.19	2.41	0.09	<l.d	<l.d	30.24	<l.d	87.47
15-a2	<l.d	<l.d	36.72	4.29	2.19	0.35	1.78	0.08	<l.d	<l.d	25.06	<l.d	70.47
15-a3	<l.d	<l.d	41.00	4.86	2.50	0.37	2.18	0.08	0.24	0.29	28.82	<l.d	80.33
15-a4	<l.d	<l.d	43.29	4.75	3.86	0.21	1.91	0.13	<l.d	0.27	30.86	<l.d	85.28
15-c12	<l.d	0.12	44.41	5.28	3.52	0.22	2.58	0.15	<l.d	<l.d	30.96	<l.d	87.24
15-c13	<l.d	0.12	40.07	7.55	6.59	0.16	2.00	0.20	<l.d	0.25	31.17	<l.d	88.11
15-c14	<l.d	0.13	44.94	5.72	4.23	0.27	2.19	0.15	<l.d	<l.d	30.28	<l.d	87.91
15-c16	<l.d	0.12	43.21	5.30	3.62	0.19	2.47	0.13	<l.d	<l.d	28.90	<l.d	83.93
15-c17	<l.d	8.96	77.00	1.08	4.18	0.53	9.50	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	101.26
15-c18	<l.d	<l.d	43.41	6.36	4.82	0.17	2.07	0.12	<l.d	<l.d	28.37	<l.d	85.32
15-c22	<l.d	0.14	43.66	5.64	3.71	0.28	2.22	0.14	<l.d	<l.d	28.37	<l.d	84.16
16-a3	<l.d	0.10	47.34	15.22	2.31	<l.d	1.00	<l.d	<l.d	<l.d	17.20	<l.d	83.16
18a-c12	<l.d	0.11	41.92	5.12	4.15	0.21	1.92	0.08	<l.d	<l.d	29.44	<l.d	82.95
18a-c14	<l.d	<l.d	44.55	6.53	3.69	0.41	2.41	0.15	<l.d	<l.d	30.77	<l.d	88.51

Table II - 7b. Chemical analyses of pyroxenes of Novoukrainsk granites (*microprobe SX 100*)

Samples	F	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Total
19-a19	<l.d	<l.d	33.85	18.55	1.30	<l.d	1.81	<l.d	<l.d	0.80	37.05	<l.d	93.35
19-a20	<l.d	<l.d	37.15	20.70	1.65	<l.d	1.56	<l.d	<l.d	0.91	38.49	<l.d	100.45
19-a21	<l.d	<l.d	36.49	21.17	1.60	<l.d	1.45	<l.d	<l.d	0.75	39.20	<l.d	100.66
19-a24	<l.d	<l.d	36.71	20.87	1.75	<l.d	1.71	<l.d	<l.d	0.70	37.49	<l.d	99.23
19-a25	<l.d	<l.d	36.49	20.90	1.81	<l.d	1.61	<l.d	<l.d	0.87	37.35	<l.d	99.03
19-a26	<l.d	<l.d	37.00	20.58	1.86	<l.d	1.69	<l.d	<l.d	0.81	36.57	<l.d	98.50
19-a31	<l.d	<l.d	37.14	20.95	1.49	<l.d	2.06	<l.d	<l.d	1.19	38.51	<l.d	101.34
18b-b14	<l.d	<l.d	37.12	20.86	3.12	<l.d	1.69	<l.d	<l.d	0.61	36.40	<l.d	99.80
18b-b18	<l.d	<l.d	37.18	21.21	3.36	<l.d	1.24	<l.d	<l.d	0.68	36.36	<l.d	100.03
18b-b19	<l.d	<l.d	37.26	21.19	3.03	<l.d	1.73	<l.d	<l.d	0.59	36.42	<l.d	100.23
18b-b20	<l.d	<l.d	39.68	22.88	3.49	<l.d	1.60	<l.d	<l.d	0.80	36.57	<l.d	105.00
15-d24	<l.d	<l.d	37.34	20.93	3.24	<l.d	1.69	<l.d	<l.d	0.84	36.64	<l.d	100.67
15-d25	<l.d	<l.d	37.08	21.05	3.22	<l.d	1.65	<l.d	<l.d	0.85	36.88	<l.d	100.72
16-b7	<l.d	<l.d	37.43	21.40	2.90	<l.d	1.65	<l.d	<l.d	0.80	37.13	<l.d	101.30
16-c12	<l.d	<l.d	37.44	21.08	3.15	<l.d	1.34	<l.d	<l.d	0.67	37.34	<l.d	101.01
18a-a1	<l.d	<l.d	37.90	21.00	3.63	<l.d	1.36	<l.d	<l.d	0.66	36.60	<l.d	101.15
18a-a4	<l.d	<l.d	37.61	21.09	3.48	<l.d	1.56	<l.d	<l.d	0.77	35.32	<l.d	99.82
18a-b10	<l.d	<l.d	37.33	21.40	3.49	<l.d	1.47	<l.d	<l.d	0.67	35.74	<l.d	100.09
18a-c17	<l.d	<l.d	37.27	21.03	3.01	<l.d	1.62	<l.d	<l.d	0.84	36.78	<l.d	100.55
18a-c20	<l.d	<l.d	37.33	21.18	3.36	<l.d	1.55	<l.d	<l.d	0.61	37.25	<l.d	101.28
18a-c24	<l.d	<l.d	37.27	21.02	3.08	<l.d	1.62	<l.d	<l.d	0.73	37.46	<l.d	101.17

Table II – 7c. Chemical analyses of garnets of Novoukrainsk granites (*microprobe SX 100*)

Samples	F	Na ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO	FeO	NiO	Total
19-b4	<l.d	8.52	62.81	23.69	<l.d	0.34	5.25	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.61
19-a7 bis	<l.d	1.53	64.41	18.41	<l.d	14.51	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.87
19-a10	<l.d	7.70	58.88	22.22	<l.d	0.40	5.10	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	94.30
19-a13	<l.d	0.61	64.42	18.41	<l.d	15.73	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.17
19-a15	<l.d	1.22	65.05	18.26	<l.d	14.47	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.00
19-a27	<l.d	1.30	64.51	18.63	<l.d	14.50	0.12	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.06
18b-a11	<l.d	8.16	61.95	23.86	<l.d	0.34	5.54	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.85
18b-a12	<l.d	8.43	61.84	24.05	<l.d	0.34	5.36	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.03
18b-a13	<l.d	8.34	62.12	24.07	<l.d	0.46	5.65	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.63
18b-b21	<l.d	8.77	62.81	23.32	<l.d	0.13	4.63	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.67
18b-b22	<l.d	1.06	64.56	18.06	<l.d	15.20	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.87
18b-b23	<l.d	5.30	66.21	19.87	<l.d	8.11	1.24	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.73
18b-c25	<l.d	7.26	60.15	25.35	<l.d	0.24	7.06	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.05
18b-c26	<l.d	7.82	61.13	25.41	<l.d	0.30	6.89	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	101.54
18b-c27	<l.d	8.11	61.91	23.60	<l.d	0.34	5.52	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.48
15-b5	<l.d	8.29	61.73	23.83	<l.d	0.27	5.53	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.65
15-b6	<l.d	8.45	62.32	23.71	<l.d	0.29	5.33	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.11
15-b8	<l.d	1.08	64.70	17.98	<l.d	15.03	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.79
15-b9	<l.d	1.58	64.92	18.02	<l.d	14.29	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.80
15-b10	<l.d	2.50	64.92	18.40	<l.d	13.12	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.94
15-c15	<l.d	0.75	64.55	18.26	<l.d	15.53	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.09
15-c19	<l.d	8.22	62.23	24.08	<l.d	0.26	5.68	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.46
16-a5	<l.d	7.86	60.78	24.58	<l.d	0.34	6.35	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.90
16-b10	<l.d	9.04	63.45	23.29	<l.d	<l.d	4.52	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	100.30
18a-a2	<l.d	10.37	66.80	21.29	<l.d	<l.d	1.78	<l.d	<l.d	<l.d	0.37	<l.d	100.61
18a-a5	<l.d	0.87	65.05	18.29	<l.d	15.08	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.29
18a-a7	<l.d	1.70	65.18	18.40	<l.d	14.28	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.55
18a-b8	<l.d	0.94	64.99	18.56	<l.d	15.28	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.78
18a-b9	<l.d	1.46	59.73	17.56	1.00	12.35	0.08	<l.d	<l.d	<l.d	4.43	<l.d	96.62
18a-c19	<l.d	0.92	64.55	17.87	<l.d	15.05	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	98.39
18a-c23	<l.d	0.76	64.50	17.99	<l.d	16.15	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	<l.d	99.39

Table II – 7d. Chemical analyses of feldspars of Novoukrainsk granites (*microprobe SX 100*)

Table II - 7. Chemical analyses of main minerals constituting Novoukrainsk granites

4.3. Geochemistry of Novoukrainsk granites

The composition of the granites and the so-called “monzonites” of the Novoukrainsk plutonic complex show a very similar whole rock major element composition (*Table II - 8*). The small variations are probably due to the heterogeneity of the samples owing to the very coarse grained texture of the granites.

The trace elements composition of the “monzonite” compared to the one of the red granite are very similar (*Figure II - 30*). Only Rb and Cs contents are lower in the “monzonite” (*Table II - 8*) because biotite, which is the main host for Rb and Cs in the granites, is altered into hypersthene. The Ti and F content in the biotite of granite are lower than those not totally transformed in hypersthene in “monzonite”: 4.68 wt % of TiO₂ and 1.58 wt % of F in granite for 0.37 wt % of TiO₂ and 1.02 wt % of F in “monzonite”.

There is also a slight increase in Heavy Rare Earth Elements and Y in the “monzonite”.

All Novoukrainsk plutonic rocks present very high Th/U (around 17) compared to the average crustal ratio (~ 4).

These data indicate that the granite of the Novoukrainsk plutonic complex was transformed into a charnockite without major chemical transformation and without a modification of the magmatic texture. This is consistent with a metasomatic alteration of the Novoukrainsk granite into a charnockite

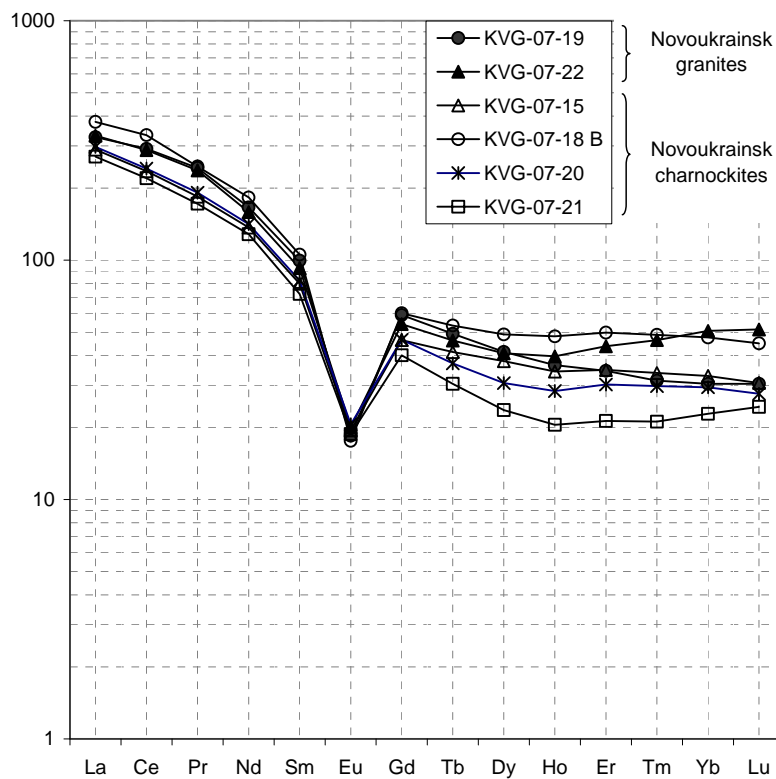


Figure II - 30. REE spectra of Novoukrainsk granitoids (Chondrites C.I normalization)

Sample	KVG-07-21	KVG-07-20	KVG-07-22	KVG-07-15	KVG-07-18B	KVG-07-19
SiO ₂	72.53	71.75	72.30	69.96	70.65	69.39
Al ₂ O ₃	13.69	13.90	13.93	15.24	13.97	14.08
Fe ₂ O ₃	2.59	2.88	3.24	3.56	4.42	4.54
MnO	0.03	0.03	0.05	0.05	0.06	0.05
MgO	0.27	0.36	0.35	0.38	0.41	0.49
CaO	1.40	1.54	1.22	1.55	1.63	1.70
Na ₂ O	2.78	2.84	2.79	3.03	2.78	2.89
K ₂ O	6.16	5.79	5.68	6.01	5.14	5.29
TiO ₂	0.36	0.38	0.36	0.32	0.45	0.48
P ₂ O ₅	0.20	0.22	0.23	0.25	0.31	0.37
LOI	0.75	0.59	0.37	0.26	0.42	0.19
Total	100.76	100.26	100.51	100.61	100.23	99.45
Na/K	0.45	0.49	0.49	0.50	0.54	0.55
P	16.2	4.0	8.9	2.3	-9.5	-11.2
Q	165.3	165.0	176.0	144.3	173.7	159.1
La	66.3	72.83	81.14	70.97	92.67	80.02
Ce	140.4	153.9	184.1	150.1	212.4	186.1
Pr	16.52	18.38	22.77	17.69	23.64	23.31
Nd	60.81	67.04	75.33	64.93	86.58	78.8
Sm	11.12	12.66	14.28	12.28	16.24	15.34
Eu	1.1	1.2	1.2	1.1	1.0	1.1
Gd	8.17	9.49	11.03	9.45	12.24	12.03
Tb	1.13	1.37	1.71	1.53	1.97	1.82
Dy	6.01	7.79	10.36	9.61	12.43	10.51
Ho	1.15	1.59	2.22	1.92	2.69	2.04
Er	3.41	4.84	6.99	5.56	7.97	5.52
Tm	0.53	0.74	1.16	0.85	1.22	0.79
Yb	3.76	4.85	8.36	5.42	7.85	5.02
Lu	0.61	0.69	1.28	0.77	1.12	0.76
Rb	216.9	225.5	231.2	184.5	174.8	246.2
Cs	0.52	0.51	0.66	0.53	0.51	1.22
Ba	767	803	789.8	720	662.7	668
Pb	34.03	34.63	35.30	36.58	34.24	31.37
Sr	110.4	118.1	112.7	123.2	116.3	110.2
Zn	57.01	66.36	59.22	36.25	57.04	85.01
Co	2.33	2.57	2.86	3.04	3.86	4.13
Cu	11.46	14.35	13.84	12.07	11.95	17.2
Cr	8.95	10.54	17.49	12.18	11.81	13.57
Ni	4.17	4.47	6.44	4.37	4.89	4.36
V	6.99	8.55	8.86	9.64	12.42	12.14
Ge	1.34	1.47	1.63	1.53	1.70	1.67
Ga	21.65	22.94	23.53	22.34	21.03	24.94
Nb	16.7	17.5	16.21	13.58	20.04	24.16
Ta	0.81	0.77	0.71	0.84	1.18	1.40
Zr	350.1	354.4	330.6	262.6	511.7	465.7
Hf	9.3	9.6	8.8	7.1	12.1	10.6
W	0.19	0.2	0.18	0.16	0.19	0.16
Sn	0.29	0.28	0.33	0.42	0.35	0.62
U	1.76	1.94	2.12	2.39	3.22	2.46
Th	35.35	38.26	45.35	42.29	56.56	41.92
Y	31.64	43.58	60.65	54.49	75.21	57.22
Th/U	20.11	19.71	21.35	17.66	17.59	17.05

Table II - 8. Chemical analyses of whole rocks and trace elements of Novoukrainsk plutonic complex

5. Hydrothermal fluid

The transformation of the granite is not associated with any visible deformation. Therefore it is presumed that this transformation results from the infiltration of a fluid. The fluid responsible of this transformation is trapped as fluid inclusions in garnet and quartz (KVG-07-18A and KVG-07-19 samples). These fluid inclusions have been studied by microthermometry.

In the transformed Novoukrainsk granite, two types of fluid inclusions have been observed: carbonic fluid inclusions and nitrogenous fluid inclusions. (*Figure II - 31*)

(i) Carbonic-rich fluid inclusions are situated in garnet (*Figure II - 31 a and b*). Melting temperature of CO_2 ($T_{m\text{CO}_2}$) is comprised between -56.5 and -55.9°C . The lowest homogenization temperature of CO_2 ($T_{h\text{CO}_2}$) is 20.8°C . These fluid inclusions have a CO_2 - N_2 composition. The minimum CO_2 proportion in these inclusions is of 95.5 mol %.

(ii) Nitrogen-rich fluid inclusions are situated in quartz (*Figure II - 31 c and d*). They contain up to 8 mol % of CO_2 , and up to 100 mol % of N_2 . In these inclusions, H_2 is locally detected (up to 3 mol %) with or without O_2 (up to 10 % mol).

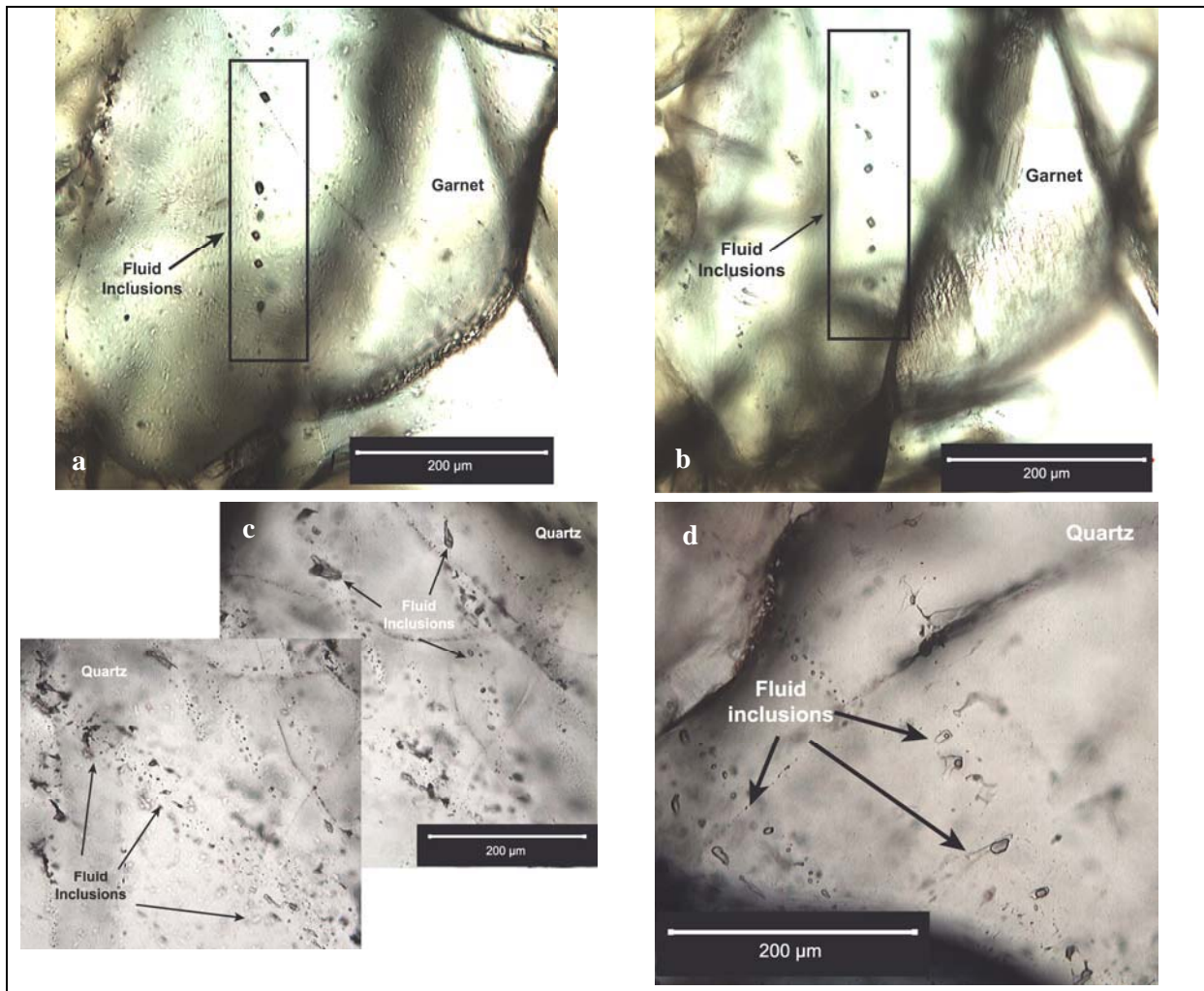


Figure II - 31. Two types of fluid inclusions: (i) carbonic fluid inclusions in garnet (photos a and b: KVG-07-18 sample) and (ii) nitrogenous fluid inclusions in quartz (photos c: KVG-07-18 sample and d: KVG-07-19 sample)

The isochors of fluid inclusions, traced from Raman and microthermometry data and from *Thierry et al. (1994)*, *Soave (1972)*, *Holloway (1997)*, and *Flowers (1979)* data, give a maximum pressure at 3 kbar for a temperature of 800°C.

The geothermobarometers biotite-garnet and orthopyroxene-garnet, traced from winTWQ software (2.3 version, *Berman, 2007*), give a temperature of minerals stability (association of biotite, garnet, orthopyroxene and plagioclase) at a temperature of 630°C for a pressure ranges from 1.3 and 2.4 kbar (function of plagioclase composition). (*Figure II - 31*)

Moreover, these two studies coupled are concordant.

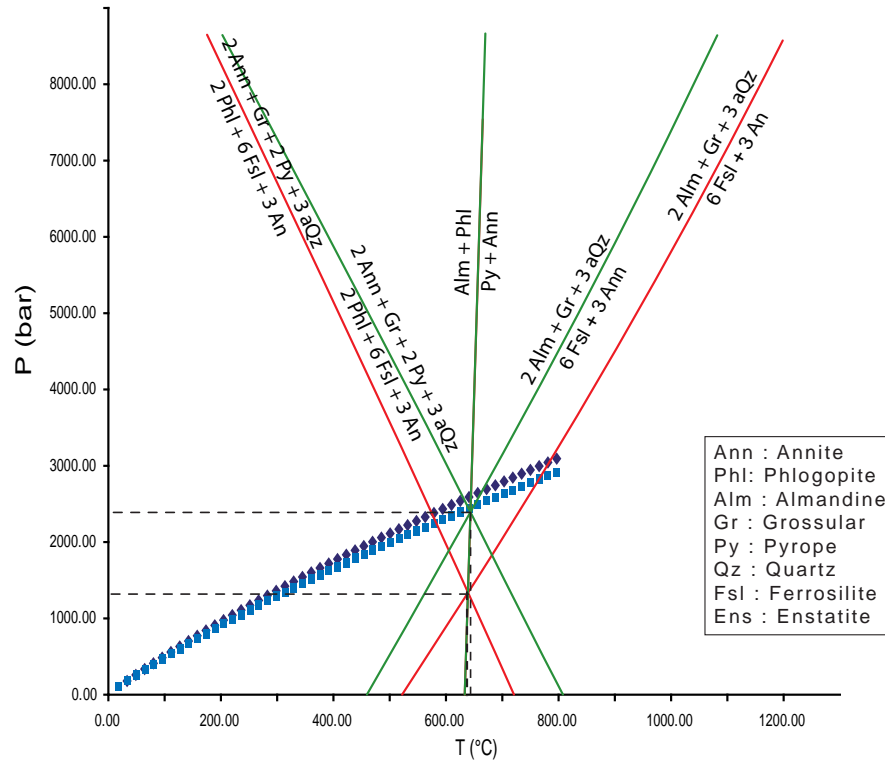


Figure II - 32. Geothermobarometry data (from winTWQ 2.3 version (*Berman, 2007*)) coupled with trends of fluid inclusions isochors (from *Thierry et al., 1994* ; *Soave, 1972* ; *Holloway, 1997* ; *Flowers, 1979*)

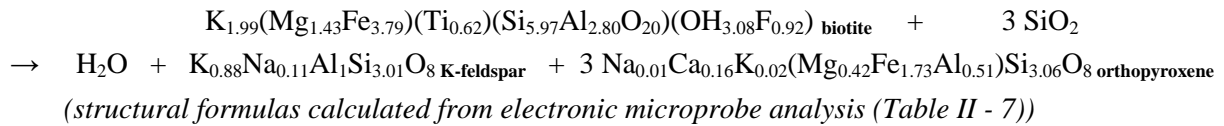
6. Discussion and conclusion

6.1. Mass transfert during granulitization

The granite and the charnockite of Novoukrainsk plutonic complex (Kapustjanka and Voinovka quarries), share the same texture, structure and mineralogical and chemical composition. The charnockite results from the transformation of the feldspar crystals from red to dark green and the reaction of biotite into hypersthene. The change in colour results most probably from the reduction of trivalent iron into divalent iron in the feldspar. This suggests that the fluid responsible for the transformation was reducing.

The decrease in Rb and Cs in the charnockite results from redistribution of these elements associated with biotite breakdown into hypersthene. These two elements are largely hosted by biotite as they have a similar ionic radius to K (0.149, 0.167 and 0.133 respectively), the same valence (+1), and are thus localized in the same crystallographic sites. The breakdown of biotite into hypersthene is associated with the crystallization of K-feldspar rims around garnet crystals or as perthites with quartz forming myrmekites. Kerkhof (*Kerkhof et al., 1999*) summarizing the study of Grantham et al. (1996) proposes that the metasomatic feldspars formation is likely to have small and is not reflected in the difference in K₂O contents between the granite and the charnockite.

The breakdown of biotite into hypersthene, by dehydration of biotite can be written as follows and represents the major reaction responsible of the transformation of the granite into a charnockite:



In the literature, it is argued that LREE, Rb, Th, Nb and Y are depleted from granite during the transformation into a charnockite. This lower content of LREE, Rb, Th and Nb can be related to the breakdown of biotite during the orthopyroxene-forming reaction (*Grantham, 1996*). The Eu content is enriched or unchanged in charnockite due to the Eu stabilization in plagioclase (*Kerkhof and Grantham, 1999*).

For Rajesh (2004), there are Sr, Ba, Nb, P, Ti negative anomalies reflecting feldspar, apatite, titanite and Fe-Ti oxide fractionation.

However, trace elements compositions of granite and charnockite of the Novoukrainsk plutonic complex are similar indicating that the transformation of granite into charnockite occurred in a chemically closed system, to the exception of the introduction of CO₂-rich fluids. In that sense, this transformation corresponds to a metamorphic reaction potentially triggered by the introduction of CO₂-rich fluids. Alternatively, one could consider that the introduction of CO₂-rich fluids corresponds to metasomatism. This peculiar transformation thus corresponds to fluid-induced metamorphism or to metasomatism in a chemically-closed system

6.2. Conditions of the granulitization process

In rocks from the Novoukrainsk plutonic complex, this metasomatism is related with the percolation of carbonic-nitrogenous fluids, which are one of the characteristics of charnockite rocks (*Janardhan et al., 1979; Frost and Touret, 1989; Frost et al., 2000; Santosh et al., 2006; Cuney et al., 2006*).

Some hypotheses have been proposed in the literature for the origin of the carbonic fluids responsible to the granulitization such as CO₂ fluids localized fluids circulation in networks and originated from deep-seated sources (*Pichamuthu, 1960; Janardan et al., 1979; Newton et al., 1980*). Some author have suggested a mantle-derived CO₂ fluids wave propagating into the deep crust (*Newton et al., 1980; Janardan et al., 1982; Friend, 1981, 1983*) and a transport of CO₂ by felsic melts which are a part of a crustal-scale fluid system that linked heat and CO₂ input with upward migration

of crustally derived felsic melts (Rajesh, 2004). Kerkhof and Grantham (1999) propose a fluid taking place along shear zones away from the intrusive body of Nicholson's Point Granite.

Other hypotheses have been proposed such as: a CO₂ enrichment of the metamorphic fluid by the partitioning of H₂O into an anatectic melts or by the trapping of water in hydrous minerals during retrogradation (Hansen *et al.*, 1984); or CO₂ enriched at the inclusion-scale by selective loss of other elements like H₂O (Roedder, 1981; Sterner and Bodnar, 1986); or CO₂ coming from the decarbonation reactions (Cuney *et al.*, 2006).

6.3. Granulitization and U leaching

Granulite-facies metamorphism is generally related to an important uranium loss marked by an increase of the whole rock Th/U ratios from about 4 to values higher than 10 (Barbey and Cuney, 1982). The red and the dark green Novoukrainsk granites present both high Th/U ratios (around 17). This high ratio may result from two processes:

(i) It reflects an initial low U-content of the magma originating from a granulitic rock which are typically depleted in uranium,

(ii) It results from the leaching of uranium in the metamorphic fluids during the granulite-facies metamorphism. However, the reducing conditions attested by K-feldspar and hematite reduction, are not favourable for uranium dissolution in the metamorphic fluids.

Accordingly, granulite-facies metamorphism should not be the motor for U leaching

6.4. Conclusion

The Novoukrainsk plutonic complex is dominated by a garnet-biotite highly potassic granite in a transitional contact with a charnockite (hypersthene-granite). The two rock types share the same textural and chemical composition, both in major and trace elements, which is not in favour of a magmatic contact but rather suggests a metamorphic front. These two rock types are macroscopically distinguished on the basis of their colour (red granite and dark-green charnockite). At the microscopic scale, the granite-charnockite transformation is characterized by K-feldspar rims around garnet crystal and by the breakdown of biotite into hypersthene.

Situated in the Kirovograd-Novoukrainsk block, the Novoukrainsk granites belongs to one of the 3 big structures where uranium ore deposits are distributed (Lesnoye and Dokuchayevka ore deposits). The granites of Novoukrainsk are the host rock of a metasomatism zonation associated with this U mineralization. The question of uranium source can be asked here, because Novoukrainsk granites have U depletion and ore deposits associated to these granites enrichment. However, it is important to have more analyses of all Novoukrainsk granites at regional scale, to compare and advance the hypothesis of Novoukrainsk granite as U host rock source.

References

- Barbey P. and Cuney M., 1982.** K, Rb, Sr, Ba, U, and Th geochemistry of the Lapland granulite (Fenno Scandia) LILE fractionation controlling factor. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 81: 304-316.
- Cuney M., Coulibaly Y. and Boiron M.C., 2006.** High-density early CO₂ fluids in the ultrahigh-temperature granulites of Ihouhaouene (In Ouzzal, Algeria). *Lithos* 96: 402-414.
- Dunai, T.J., Hilton, D.R. and Touret, J.L.R. (1995)** Granulite formation and mantle CO₂ - Evidence from the Lofoten and Vesteralen islands, Norway, AGU, suppl. to EOS, vol 76, n°46, p. F678.
- Emetz A.V., Ponomarenko O.M., Cuney M., Petrichenko K.V., Shcherbak D.M., Cinelu S., 2007.** Mineralogical and geochemical patterns and age of uranium ores in albitites of the Kirovograd block by the example of the Novokostantynivka U deposit (Novoukrainka granite massif, Ukrainian Shield). *Mineralogical Journal*, 29 (2): 102-110.
- Esipchuk K.E., Sheremet E.M., Zinchenko O.V. et al., 1990.** The petrology, geochemistry and ore content of intrusive granitoids of the Ukrainian Shield. Executive Editor I.B. Scherbakov, Kiev: Nauk. mysl., 236 p.
- Friend C.R.L., 1981.** The timing of charnockite and granite formation in relation to influx of CO₂ at Kabbaldurga, Karnataka, South India. *Nature* 294: 550-552.
- Friend C.R.L., 1983.** The link between charnockite formation and granite production: evidence from Kabbaldurga, Karnataka, southern India. In: Atherton, M., Gribble, C.D. (Eds.), *Migmatites, Melting and Metamorphism*. Shiva publications, Nantwich: 264- 278.
- Frost B.R. and Touret J., 1989.** Magmatic CO₂ and highly saline brines from the Sybille Monzosyenite, Laramie Anorthosite Complex, Wyoming. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 103: 178-186.
- Frost B.R., Frost C.D., Hulsebosch T.P. and Swapp S.M., 2000.** Origin of the charnockites of the Louis Lake batholith, Wind River Range, Wyoming. *Journal of Petrology* 41: 1759-1776.
- Frost B.R. and Frost C. D., 2008.** GR Focus, On charnockites. *Gondwana Research* 13: 30-44.
- Golub E.N., 1992.** Petrology and petrochemistry of basic and metabasic rocks of the Ukrainian Shield. *Geochemistry and ore formation* 19: 70-78.
- Grantham G.H., Allen A.R., Cornell D. and Harris C., 1996.** Geology of Nicholson's Point Granite, Natal Metamorphic Province, South Africa: the chemistry of charnockitic alteration and origin of the granite. *Journal of African Earth Science* 23: 465-484.
- Hansen E.C., Newton R.C. and Janardhan A.S., 1984.** Fluid inclusions in rocks from the amphibolite facies gneiss to charnockite progression in southern Karnataka, India; direct evidence concerning the fluids of granulite metamorphism. *Journal of Metamorphic Geology*, 2: 249-264.
- Harley S.L. and Santosh M., 1995.** Wollastonite at Nuliyam, Kerala, Southern India: a reassessment of CO₂-infiltration and charnockite formation at a classic locality. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 120: 83-94.
- Holland T.H., 1900.** The charnockite series, a group of Archean hypersthene rocks in Peninsular India. *Memoirs of the Geological Survey of India* 28: 119-249.

- Isachsen Y. W., 1968.** Origin of anorthosites and related rocks; a summarization. Memoir - New York State Museum and Science Service, 18, 435-445.
- Janardhan A.S., Newton R.C. and Smith J.V., 1979.** Ancient crustal metamorphism at low PH₂O charnockite formation at Kabbal-durga, South India. *Nature* 278: 511-514.
- Janardhan A.S., Newton R.C. and Hansen, E.C., 1982.** The transformation of amphibolite facies gneiss to charnockite in southern Karnataka and northern Tamil Nadu India. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 79: 130-149.
- Kerkhof A.M. and Grantham G.H., 1999.** Metamorphic charnockite in contact aureoles around intrusive enderbite from Natal, South Africa. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 137: 115-132.
- Kleinefeld B., 2002.** The charnockite-anorthosite suite of rocks exposed in central Dronning Maud Land, East Antarctica: a study on fluid-rock interactions, and post-entrapment change of metamorphic fluid inclusions. Thesis, 129 p.
- Le Maitre R.W (Ed.) 1989.** A Classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- Newton R.C., Smith J.V. and Windley B.F., 1980.** Carbonic metamorphism granulites and crustal growth. *Nature* 288: 45-50.
- Orovetsky Y.P., 1983.** Kirovograd area of deep magmatic diapirism. *Geol. Journ.* 5.: 13-20.
- Pichamuthu C.S., 1960.** Charnockite in the making. *Nature* 188: 135-136.
- Rajesh H.M., 2004.** The igneous charnockite - high-K alkali-calcic I-type granite - incipient charnockite association in Trivandrum Block, southern India. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 147: 346-362.
- Roedder E., 1981.** Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: Hollister, L.S., Crawford, M.L. (Eds.), *Fluid Inclusions: Application to petrology*, vol. 6. Short Course Handbook Min. Assoc., Canada: 101-137.
- Santosh M. and Tsunogae T., 2003.** Extremely high density pure CO₂ fluid inclusions in a garnet granulite from southern India. *Journal of Geology* 111: 1-16.
- Santosh M., Tsunogae T., Iki T., Vansutre S. and Hari K.R., 2006.** Petrology, fluid inclusions and metamorphic history of Bhopalpatnam granulites, Central India. *Journal of Asian Earth Sciences* 28: 81-98.
- Satish-Kumar M. and Santosh M., 1998.** A petrological and fluid inclusion study of calc-silicate-charnockite associations from southern Kerala, India: implications for CO₂ influx. *Geological Magazine* 135: 27-45.
- Shelley D., 1993.** *Igneous and metamorphic rocks under the microscope.* Chapman & Hall, London.
- Sterner S.M., Bodnar R.J., 1986.** Re-equilibration of fluid inclusions in quartz at elevated T and P: the role of H₂O diffusion. *Trans. Am. Geophys. Union*, 67, p. 407.
- Streckeisen, 1976.** To each plutonic rock its proper name. *Earth Science Review*, 12: 1-33.
- Tarasov N.N. (2004)** Geotectonic position and structure of the Novoukrainsk uranium ore field (Ukrainian shield). *Geology of Ore Deposits*, 26 (4): 237-251.

*TROISIEME PARTIE : Métasomatose
sodique et minéralisations uranifères du
Bouclier Guyanais : exemple du Batholite
du Kurupung*

**Exceptional Zr – U mineralization in albitized rocks
of the Kurupung batholith (Guyana)**

Sandrine CINELU¹, Michel CUNEY¹, Philippe BOULVAIS²,

Olivier VANDERHAEGHE¹, Marc BROUAND³

¹ *G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, BP 239, 54506, Vandœuvre-lès-Nancy, France*

² *Géosciences Rennes - UMR CNRS 6118, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 35042 Rennes
Cedex, France*

³ *AREVA NC/Business Unit Mine, Tour AREVA - 1, place de la Coupole, 92084 Paris la défense
Cedex, France*

Abstract: The Paleoproterozoic Kurupung batholith (Guyana) is characterized by sodium metasomatism associated with zirconium and uranium mineralizations. This batholith consists of a high-K calc-alkaline magmatic association constituted by monzogabbros, monzonites, monzogranites and quartz-rich leucogranites. The hydrothermal alteration responsible for sodium metasomatism is characterized by (1) a first albitization stage characterized by the isomorphic replacement of K in the potassic feldspars and Ca in plagioclase by Na, followed by (2) dequartzification associated with second albitization stage corresponding to the neof ormation of albite crystals in the vugs left after quartz leaching, and (3) a carbonation locally followed by silicification. The mineralized zones are associated with these “episyenitized” and carbonated albitites. Mineralization consists in the deposition of hydrothermal U-rich zircons (up to 7 wt % of UO₂) and of uraninite, pitchblende and U-Ti-Pb complexes phases in microfractures or in zircon microcracks. U-Pb geochronology on magmatic zircons from a monzogranite and a leucomonzonite samples yield an age of 2041 ± 29 Ma interpreted as the age of emplacement, cooling and crystallization of the magma.

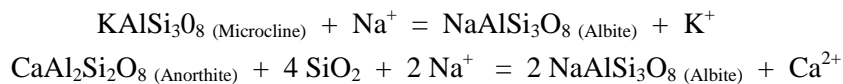
We propose a model whereby mineralization involves leaching of U and Zr by hydrothermal alkaline fluids from the glassy matrix of acidic pyroclastic rocks which may have been present above the granite complex or from the solubilisation of Zr together with U because of the high alkalinity of the fluids. The fluids responsible for sodium metasomatism and mineralization had temperatures of about 350°C, were silica undersaturated, and of probable marine origin ($\delta^{13}\text{C}$ values of calcite between 0.1 and 1.4‰) and with strong Zr/Hf enrichment.

Keywords: zirconium, uranium, mineralization, dequartzification, albitization, high-K granite

1. Introduction

Major uranium ore deposits can be associated with sodium metasomatism as in the large districts Krivoï Rog in Ukraine (Paleoproterozoic, Ukrainian Shield, *Smirnov, 1977*) and Lagoa Real in Brazil (Neoproterozoic, Sao Francisco craton, *Maruéjol, 1989*) where sodium metasomatism affects large volumes of granitic or metamorphic rocks over several tens of km. Sodium metasomatism is also associated with less concentrated occurrences such as the uraniumiferous albitized episyenites of Espinharas in Brazil (*Porto da Silveira et al. 1991*) and of Kitongo in Cameroun (*Oesterlen and Vetter, 1986*). Albitization is also confined to fractures as the albite-uraninite veins of Mistamisk developed in very low grade metamorphosed sediments (Labrador Trough, *Kish and Cuney, 1981*) and of the Otish Mountains (Canada, *Ruhmann et al., 1986*).

Sodium metasomatism is a hydrothermal alteration process leading to the replacement of K in potassic feldspar and Ca in plagioclase by Na. Thus, albite is formed through simple K-Na and Ca-Na exchanges and by albite new formation in vugs left by quartz leaching (*Cathelineau, 1986*).



This alteration process is observed in a large number of geological environments, from sedimentary (*Polito, 2007*), metamorphic (*Smirnov, 1977*) to plutonic (*Smellie and Laurikko, 1984; Boulvais et al., 2007*). Albite new formation requires alkaline fluids, conditions which are also favourable for Zr mobility.

Here, we present an exceptional Zr - U mineralization in albitized rocks of the Guiana shield. The aim of the present study is to identify the record of sodium metasomatism in the Kurupung batholith (Guyana) based on petrologic and geochemical data and to characterize the mineralogical and textural position of U-Zr mineralizations. Moreover, we determine the physical-chemical characteristics (temperature, composition, nature, and source) of fluids responsible for the hydrothermal and mineralization process, and determine U-Zr mineralization source and deposit conditions.

These data serve as a basis to discuss the genetic link among fluid circulations, Na-K exchange, Si and Ca transfer, and Zr-U mineralization in the context of the Paleoproterozoic Transamazonian orogeny.

2. Geological context

During Paleoproterozoic (2.11 to 2.08 Ga), the convergence between the Guiana shield and the West African Craton leads to the formation of pull-apart basins (*Vanderhaeghe et al., 1998; Delor et al., 2003*) as a result of an oblique convergence accommodated by subduction of the oceanic crust (*Delor et al. 2003*). These pull-apart basins control the emplacement of high-K calc-alkaline plutons (aged between 2.09 - 2.08 Ga according to *Vanderhaeghe et al., 1998*). (*Figure III - 1*)

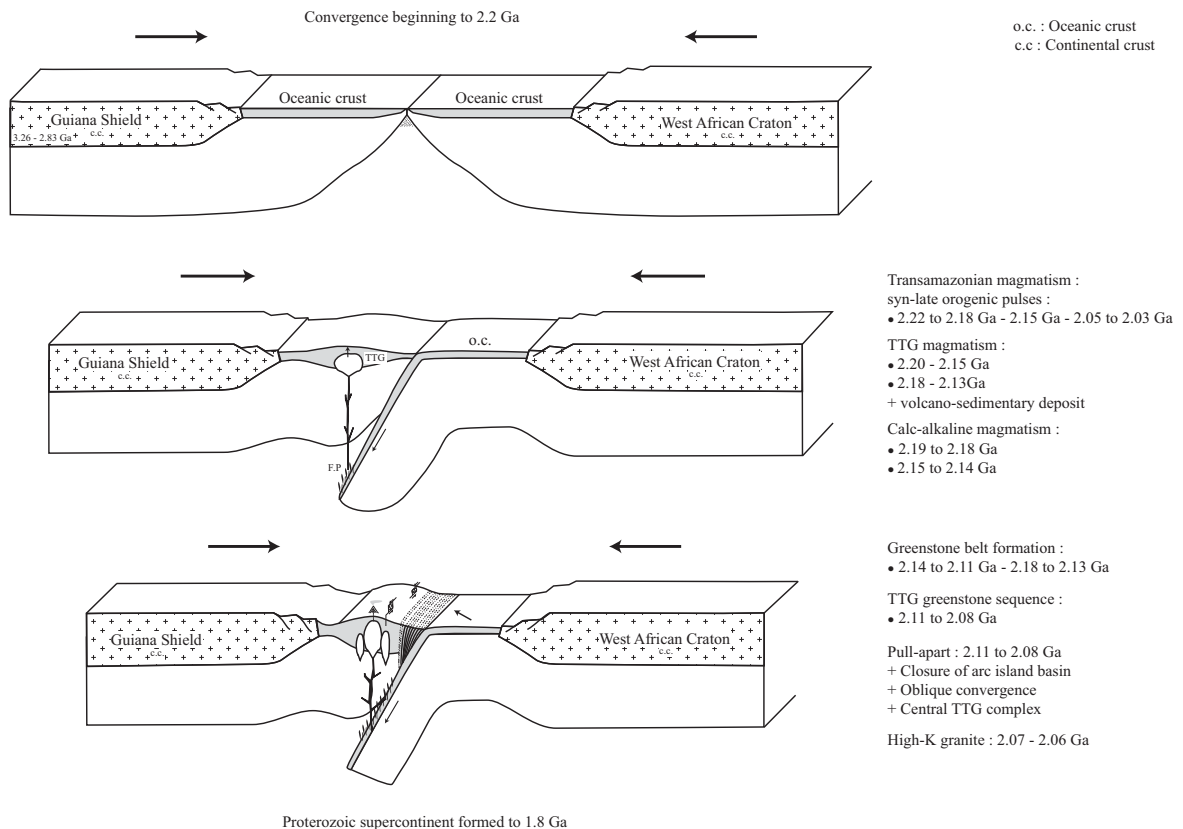


Figure III - 1. Geodynamic history reconstitution of the Proterozoic supercontinent (Guiana Shield - West African craton) with the Kurupung batholith formation

The Kurupung batholith (North-West of Guyana) is part of the Paleoproterozoic Guiana shield (Choubert, 1974; Montgomery and Hurley, 1978; Teixeira et al., 1989; Gibbs and Barron, 1993) which is constituted by: a mobile belt developed between 2.3 and 1.9 Ga, a series of granitoids emplaced during the Trans-Amazonian orogeny associated with volcanic effusions, and a cover of Mesoproterozoic sandstone belonging to the Roraima basin which deposition started at 1.65 Ga.

The Kurupung batholith (Figure III - 2) is elongated in a NW-SE direction parallel to shear zones developed during the Trans-Amazonian orogeny which has been well described in the French Guiana (Ledru et al., 1991; Milesi et al., 1995; Vanderhaeghe et al., 1998). The batholith is intersected to the South of Rock Point by the Supename lineament crossing all Guyana. This lineament is injected by large dolerite dykes. The Kurupung batholith is intrusive in low-grade metasedimentary formations of the Mazaruni Group, indicating a relatively shallow level of emplacement. In its northern part, this group consists of jasper, basic metavolcanites, and pelitic shale. In its southern part, it is made of sericitic shales and micaschists. The presence of granitic, aplitic and quartz veins suggests the presence of intrusive plutons at depth. The south-western boundary is covered by basic rocks of the Iwokrama Group. The Down and Aroka Mountains correspond to doleritic sills which lay above the massive the granitoid plutons (Bruneton, 1982). No age of the Kurupung batholith is available to date.

The U-Zr mineralization of the Kurupung area has been discovered during an uranium exploration program undertaken in the 80's by COGEMA. The initial exploration model was directed toward the discovery of unconformity related deposits which may have been associated with the huge Mesoproterozoic silicoclastic intracontinental Roraima basin. But during the course of exploration,

uranium anomalies have been discovered in the basement spatially associated with the Kurupung batholith.

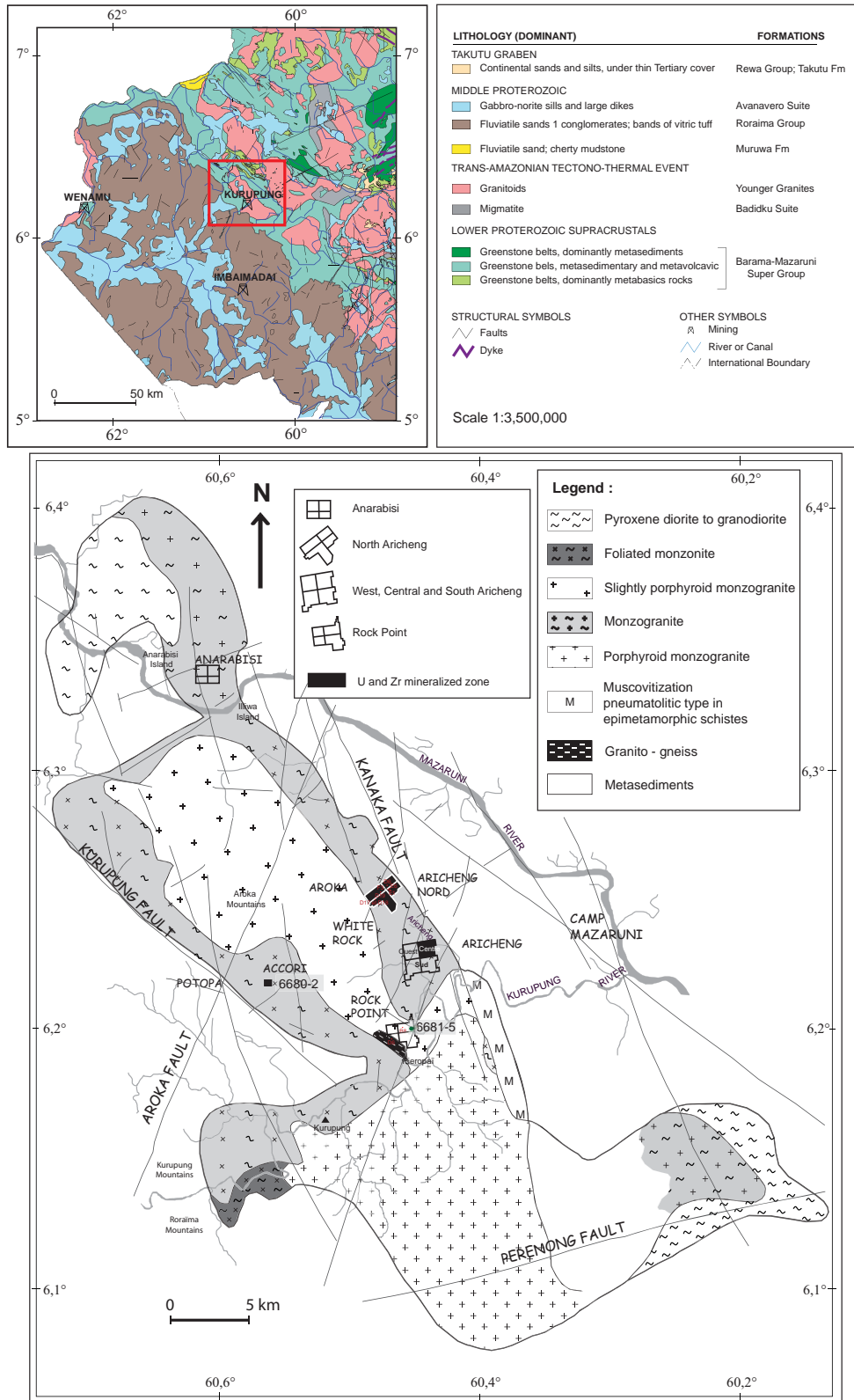


Figure III - 2. Geological maps of Western Guyana (above) (extracted from the 1:3,500,000 map of the Guyana Geology and Mines Commission 1982-2001) and of the Kurupung batholith (below) with the indication of the main mineralized zones.

3. Analytical techniques

70 rocks have been selected from the collections of the AREVA NC Company. Petrographic and mineralogical observations have been performed by transmitted and reflected light optical microscopy. Complex minerals have been identified and their zoning revealed using semi-quantitative chemical analysis on a scanning electron microscope (S.E.M HITACHI) coupled with a dispersion of energy spectrometer (EDS).

The electronic microprobe CAMECA SX 100, equipped with 5 spectrometers, and using the scanning electron microscope to visualize complex zonings and mineral phases, coupled with the analysis by dispersion of X-ray wavelength is used for the qualitative and semi-quantitative elementary study of these phases. An electron beam focused over a surface of approximately 6 μm^2 was used (running primary: 10 nA, tension: 15 kV, diameter of beam: 1.5 μm , time of counting: 10 s (peak), 5 s (background noise)). Analytical conditions for accessory minerals analysis were 20 nA, 10 kV. Specific chemical analyses were made on feldspars, amphiboles, chlorites, zircons and U-minerals.

Trace elements concentrations in whole rocks have been obtained using the Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS) of SARM laboratory (CRPG-CNRS, Nancy, France), and for major elements concentrations by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry).

The trace and major elements concentration of samples of this study (normal type in *tables 1 and 3*) have been done by COGEMA and are not full; the samples in bold type (with all elements) have been done in SARM (16 samples).

Fluid inclusions in quartz crystals (sample Guya-5) have been studied by microthermometry using the R-CHAIX M.E.C.A coupled with Raman spectroscopy in order to characterize the gas phases (G2R laboratory, Nancy, France).

Stable isotope analyses have been performed at the University of Rennes 1. Silicates minerals and whole rocks have been analysed by conventional fluorination with BrF_5 and carbonates by analysis of CO_2 released during reaction with anhydrous H_3PO_4 , at 50°C. The fractionation factor at 50°C is from Swart et al. (1991): $\alpha_{\text{CO}_2\text{-Ca}}^{18\text{O}} = 1.009306$. Uncertainty, estimated by replicate analysis of reference standards NBS 28 (quartz) and NBS 19 (limestone), is about ± 0.2 ‰ for oxygen in silicates, ± 0.15 ‰ for oxygen in carbonates and ± 0.1 ‰ for carbon in carbonates.

The ion microprobe CAMECA IMS 1270 at CRPG in Nancy has been used for dating magmatic and hydrothermal zircons of the Kurupung batholith. Magmatic zircons homogenous zones have been determined with the SEM, as well as the best zones of hydrothermal zircons (without uraninite points). The ion microprobe uses an O_2^- primary ion beam accelerated at 13 kV with an intensity of 10 nA (Deloule et al., 2002). The ion microprobe has a spot of 15 μm . Analytical data were corrected for instrumental fractionation using the 91500 zircon standard which dated at 1062.4 ± 0.4 Ma (Wiedenbeck et al., 1995). Corrections for common lead use the measured ^{204}Pb content and take into account the *Stacey and Kramers (1975)* lead evolution.

4. Petrological and geochemical characteristics of the Kurupung batholith

The spatial relationships and the relative emplacement of the different plutonic units deduced from the available geologic map are the following: (1) emplacement of monzodiorites (situated at the batholith North-West and South-East extremities), (2) emplacement of monzogranites (visible in the batholith centre) and ductile deformation of monzonite (placed around the monzogranites), and (3) emplacement of porphyric leucocratic granites (leucogranites, visible at the batholith South). (*Figure III - 2*) The monzogranites and the leucogranites constitute the major part of the Kurupung batholith.

The plutonic rocks of Kurupung batholith present a petrologic evolution from monzodiorites into hyperquartzitic granites, without notable variation of plagioclase/potassic-feldspars ratio, but with a strong enrichment in quartz. Such a trend in a Q vs. P diagram is characteristic of the highly potassic calc-alkaline series (*Debon and Le Fort, 1983; Le Maitre et al., 1989; Rickwood, 1989*). These rocks present a moderate alteration which will be described below.

Four groups of rocks have been distinguished in the Kurupung batholith:

(i) **The most mafic group** (*monzodiorites*) corresponds to coarse grained melanocratic to mesocratic rocks with subeuhedral clinopyroxenes of the augite type, altered to amphibole and magnetite. Hypersthene occurs in relic areas within euhedral crystals of amphiboles. Amphibole is abundant and occurs as large subeuhedral green crystals which are rich in microinclusions either of biotite and opaque minerals or of opaque minerals only with the margins of the amphibole crystals altered into a new type of green amphibole. The xenomorphic biotite appears either around opaque minerals (ilmenite and magnetite), or in small inclusions within altered clinopyroxene. Plagioclase of andesine type forms slightly zoned euhedral crystals with a red hematitic micropigmentation and acicular apatite inclusions. It is locally altered to epidote, calcite and sericite. The interstitial phase of the rock is constituted by myrmekites, euhedral and limpid albites, xenomorphic potassic feldspars (orthoclase) and quartz.

Accessory minerals are euhedral apatite included in biotite, subeuhedral to xenomorphic zircon, tourmaline, and some xenomorphic crystals of titanite. Microfissures and vugs can be filled by calcite, epidote, albite, adularia, fibrous actinolite and quartz.

Whole rock chemical composition corresponds to those of monzodiorite with 55.1 wt % of SiO₂, 15.31 wt % of Al₂O₃, 7 wt % of Fe₂O₃, 5.86 wt % de MgO, 6.24 wt % of CaO, 2.76 wt % of K₂O and with relatively high incompatible elements contents (5.5 ppm U, 6.63 ppm Th). (*Table III - 1*)

(ii) **The intermediate group** corresponds to quartz leucomonzonites and to quartzic monzonites with biotite and amphibole (as 6681-5 sample). Green subeuhedral crystals of hornblende have inclusions of quartz and acicular biotite along the cleavages. In one sample, textures of syncrystallization between amphiboles and opaque minerals were observed. Biotite, in subeuhedral to xenomorphic crystals, is always associated to amphiboles and frequently altered into chlorite with rutile needles and epidote grains along their cleavages. Plagioclase, of oligoclase to andesine

composition, forms euhedral crystals mainly altered into kaolonite, sericite and epidote in the core of the mineral. Crystals edges are generally limpid and albitic with development of myrmekites. Most potassic feldspars are subeuhedral to xenomorphic, with Carlsbad twinning, poecilitic, sometimes perthitic, some crystals areas being interstitial. Quartz occurs as xenomorphic polycrystalline assemblage.

Accessory minerals are subeuhedral to xenomorphic magnetite, xenomorphic ilmenite, euhedral and totally altered titanite, titanium dioxides, limpid carbonates, prismatic apatite and zoned zircon included in biotite and amphibole. Epidote fills microfractures where it can be associated with carbonates, albite and quartz. Tourmaline in xenomorphic or skeletal crystals, monazite and rare xenotime, allanite are also present in these samples.

These rocks have intermediate contents in SiO₂ (65.24 wt %), Fe₂O₃ (3.20 wt %), MgO (2.05 wt %), CaO (3.01 wt %) and in K₂O (3.99 wt %). Their incompatible elements contents like U (9.83 ppm) and Th (17.73 ppm) are high and characteristic of the strongly potassic calc-alkaline magmatism. (*Table III - 1*)

(iii) **The more fractionated samples** are composed of leucomonzogranites and monzogranites.

The monzogranites present green amphibole. Biotite occurs as xenomorphic to subeuhedral crystals sometimes altered into chlorite and epidote. Euhedral to subeuhedral and sometimes zoned oligoclase - andesine plagioclase with myrmekitic edges are irregularly altered especially in their core into sericite and carbonates. Potassic feldspar forms euhedral poecilitic crystals with as string or patchy perthites. These crystals also present small plagioclase inclusions along their growth zone stained by hematite. Quartz is included small polycrystalline plagioclases with polygonal tendency. Muscovite occurs as large subeuhedral crystals, or as small acicular crystals, or associated with biotite.

Accessory minerals are ilmenite, magnetite, rare sulphides, titanium minerals, euhedral or acicular apatite sometimes included in quartz, altered euhedral allanite, zircon, monazite, titanium dioxides, neofomed chlorite, and epidote developed with allanite. Titanite and fluorite are included in feldspars as well as xenotime, thorite type. Calcite occurs as veinlets.

The leucomonzogranites present subeuhedral plagioclase (with altered core to sericite, epidote and carbonate; and often with limpid albitic edges), chloritized biotite and leucoxene. They also are composed by xenomorphic potassic feldspar occurred as large poekilitic or perthitic subeuhedral or interstitial crystals. Some limpid albite crystals are present in these rocks. Quartz is in polycrystalline clusters or in inclusion in potassic feldspar. Muscovite is dominantly related to the alteration of plagioclase and biotite, but also occurs as subeuhedral crystals. The accessory minerals are acicular apatite and zircon often included in biotite, monazite, magnetite and ilmenite in subeuhedral to xenomorphic crystals rimming titanite crystals. Epidote and sericite are placed in fractures.

The leucomonzogranites have an average chemical composition with 69.63 wt % of SiO₂, 4.13 wt % of K₂O and 1.92 wt % of Fe₂O₃, 0.86 wt % of MgO, and 1.36 wt % of CaO. Their incompatible elements contents are 8.92 ppm for U, 10.39 ppm for Th. (*Table III - 1*)

(iv) **The quartz-rich leucocratic granites** have a petrography and a geochemistry similar to the quartzic leucomonzonites of the intermediate group. These samples are different only by a higher ignition loss (9.90 wt % against 5.50 wt %), visible by an advanced sericitisation of plagioclase, chloritization of biotite and alteration of amphibole. (*Table III - 1*)

The petrographic and geochemical data on unaltered samples of the Kurupung batholith indicate an evolution which goes from the monzodiorite field to quartz-rich granites and suggest a magmatic evolution trend. The magmatic trend defined in the Q vs. P diagram (*Figure III - 3*) corresponds to a highly potassic calc-alkaline association.

These rocks are also enriched in U (8.9 ppm U in average) and but not in Th (12.8 ppm Th in average) compared to an average granite with 3 - 4 ppm U and 10 - 12 ppm Th (*Rogers and Adams, 1978*) and thus tend to have a low Th/U ratio compared to the average crustal values (3.5 to 4 according to *Rogers and Adams, 1978*).

The REE patterns (*Figure III - 4*) of the granites present a continuous fractionation from the Low Rare Earth Elements to High Rare Earth Elements with small Europium anomalies.

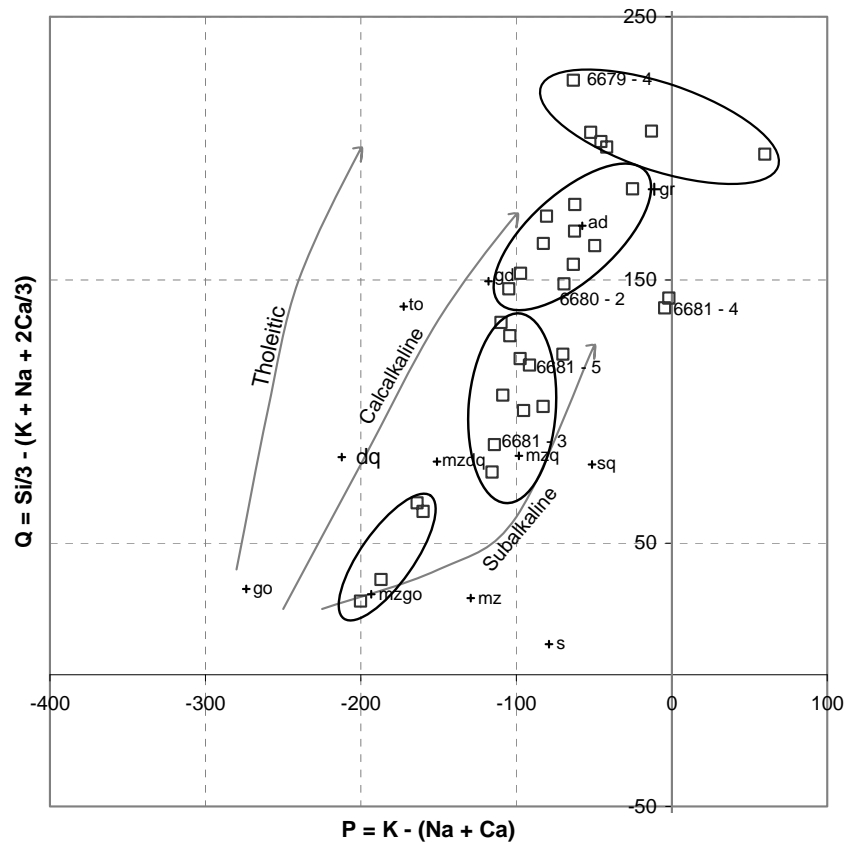


Figure III - 3. Q vs. P diagram of Kurupung plutonic rocks (*Debon and Le Fort, 1983, 1988*)

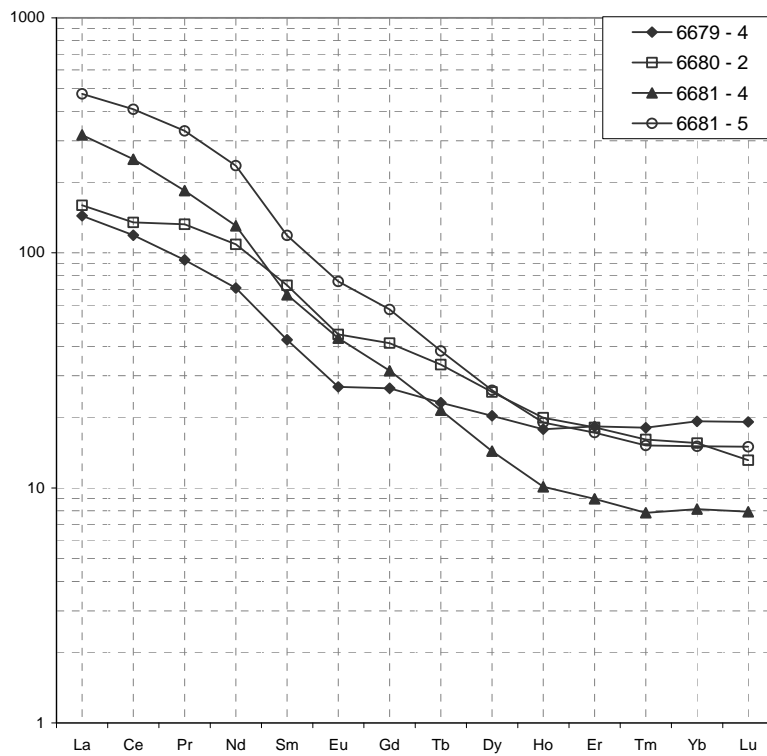


Figure III - 4. REE spectra patterns of Kurupung plutonic rocks (Chondrites CI normalization)

Facies	Monzodiorite facies					Leucomonzonite					Quartzic Monzonite					Leucomonzogranite		Aplite
	6879 - 15	6879 - 16	6879 - 29	6879 - 30	6879 - 13	6879 - 14	6879 - 26	6879 - 27	6879 - 34	6652 - 1	6681 - 5	6681 - 3	7082 - 1	6879 - 4	6879 - 17	6879 - 6		
Samples	6879 - 15	6879 - 16	6879 - 29	6879 - 30	6879 - 13	6879 - 14	6879 - 26	6879 - 27	6879 - 34	6652 - 1	6681 - 5	6681 - 3	7082 - 1	6879 - 4	6879 - 17	6879 - 6		
SiO ₂	55.47	55.77	54.88	54.26	67.29	67.20	65.19	65.49	64.89	65.73	67.21	61.88	62.28	73.11	71.06	76.35		
Al ₂ O ₃	15.26	15.17	15.02	15.78	15.77	15.84	15.96	15.63	15.25	16.47	15.18	14.56	15.74	14.66	15.44	12.32		
Fe ₂ O ₃	6.89	6.95	7.04	7.12	2.43	2.77	3.75	3.53	4.11	2.64	3.35	3.39	2.79	0.92	1.87	0.86		
FeO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.93	-	1.65	1.04	-	-	-		
MnO	0.11	0.12	0.10	0.10	0.06	0.06	0.06	0.06	0.07	0.07	0.05	0.07	0.10	0.04	0.04	0.02		
MgO	5.92	6.00	5.65	5.86	1.49	1.77	1.67	2.00	2.31	1.78	1.74	2.90	2.79	0.37	0.68	0.01		
CaO	6.09	6.04	6.07	6.76	2.35	2.66	2.85	2.89	2.89	2.65	2.64	4.11	4.02	0.72	1.17	0.37		
Na ₂ O	3.49	3.53	4.26	4.22	4.32	4.18	4.33	4.22	3.95	4.08	4.16	3.84	4.10	4.50	4.31	3.96		
K ₂ O	2.70	2.90	2.76	2.66	3.63	3.41	3.85	4.35	4.53	3.83	4.22	3.91	4.16	3.65	3.64	4.18		
TiO ₂	0.86	0.84	1.01	1.01	0.24	0.29	0.48	0.49	0.49	0.41	0.44	0.68	0.62	0.10	0.21	0.13		
P ₂ O ₅	0.54	0.53	0.74	0.75	0.18	0.20	0.19	0.28	0.29	0.23	0.26	0.40	0.41	0.03	0.02	-		
LOI	1.53	1.64	1.33	0.87	1.40	1.29	0.89	0.71	1.29	0.77	1.15	1.16	1.09	1.04	1.29	0.75		
Total	98.86	99.49	98.86	99.39	99.16	99.67	99.22	99.65	100.07	99.59	100.41	98.55	99.14	99.14	99.73	98.95		

Facies	Monzogranite					Micro - granodiorite	Monzogranite altéré			Leucocratic granites			
	6879 - 3	6879 - 19	6831 - 1	6831 - 2	6682 - 5		6682 - 9	6680 - 2	6682 - 3	6679 - 4	6682 - 1	6557 - DD232	6879 - 18
Samples	6879 - 3	6879 - 19	6831 - 1	6831 - 2	6682 - 5	6682 - 9	6680 - 2	6682 - 3	6679 - 4	6682 - 1	6557 - DD232	6879 - 18	6682 - 13
SiO ₂	68.44	71.21	73.81	72.52	68.53	67.87	70.14	62.21	61.87	66.03	63.86	71.80	69.17
Al ₂ O ₃	14.90	15.22	14.78	15.15	14.44	15.27	14.79	16.15	16.79	17.28	16.09	16.43	16.12
Fe ₂ O ₃	2.86	2.08	0.30	0.34	2.20	2.26	2.78	4.25	4.04	1.36	2.69	0.48	1.60
FeO	-	-	0.39	1.05	1.10	1.24	-	-	-	0.05	1.00	0.19	0.11
MnO	0.06	0.04	0.03	0.03	0.06	0.04	0.07	0.07	0.06	0.03	0.06	0.05	0.06
MgO	1.34	0.77	0.12	0.22	1.22	0.97	1.40	2.11	2.50	0.09	1.25	0.07	0.22
CaO	1.14	1.60	0.83	0.79	2.16	1.71	2.15	2.43	1.93	0.92	1.37	0.60	0.45
Na ₂ O	3.60	3.95	4.16	3.40	4.04	4.40	3.82	2.04	2.34	3.61	1.86	3.51	3.28
K ₂ O	4.09	4.36	4.08	4.64	3.37	3.18	4.33	5.05	4.96	3.31	3.36	3.38	3.39
TiO ₂	0.37	0.27	0.09	0.34	0.41	0.46	0.34	0.58	0.51	0.19	0.45	0.22	0.20
P ₂ O ₅	0.11	0.08	0.08	0.20	0.19	0.07	0.19	0.19	0.24	0.12	0.13	0.12	0.11
LOI	2.28	0.88	0.39	0.73	0.76	0.89	1.00	5.19	5.50	4.77	4.29	1.41	2.41
Total	99.19	100.46	99.06	99.41	98.48	98.36	100.99	100.27	100.75	97.76	96.41	98.26	97.12

Table III - 1a. Major elements geochemical analyses of plutonic rocks of the Kurupung batholith

Samples	Monzodiorite facies										Leucomonzonite and Quartzic monzonite facies									
	6879 - 15	6879 - 16	6879 - 29	6879 - 30	6879 - 13	6879 - 14	6879 - 26	6879 - 27	6879 - 34	6652 - 1	6681 - 5	6681 - 3	7082 - 1							
As	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
Ba	1000	1000	1200	-	1300	-	700	1800	-	-	3,26	30,00	-							
Be	3	3	80	-	4	-	-	4	-	-	1165	900	-							
Bi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,63	2	-							
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,56	-	-							
Cr	150	150	180	-	30	-	-	150	-	-	10,04	-	-							
Cs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	67,15	40	-							
Cu	106	177	70	-	124	-	-	78	-	-	1,86	-	-							
Ga	20	20	30	-	25	-	15	30	-	-	78,19	91	-							
Ge	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19,91	20	-							
Hf	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,45	-	-							
In	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,16	-	-							
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-							
Nb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,94	-	-							
Ni	240	240	150	-	40	-	-	50	-	-	12,80	-	-							
Pb	7	7	6	-	9	-	-	15	-	-	36,07	40	-							
Rb	97	129	87	-	164	-	114	185	-	-	26,62	35	-							
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	132,2	-	-							
Sn	2	2	2	-	4	-	-	2	-	-	1,07	-	-							
Sr	870	870	970	-	840	-	690	980	-	-	1,31	4	-							
Ta	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	967,6	1130	-							
Ti	6	5	9	7	6	6	19	16	13	21	1,31	-	-							
U	6	5	6	5	5,5	4	7,5	8,5	11	8	15,56	26	37							
V	110	120	150	-	50	-	-	140	-	-	7,97	23	13							
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	56,43	60	-							
Y	15	12	15	-	-	-	-	-	-	-	0,39	0	-							
Zn	91	91	91	-	10	-	80	15	-	-	35,68	100	-							
Zr	100	100	80	-	40	-	-	55	-	-	53,47	68	-							
La	80	60	60	-	100	-	100	100	-	-	217	100	-							
Ce	-	-	-	-	80	-	100	90	-	-	116,3	100	-							
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	260,5	-	-							
Nd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	31,74	-	-							
Sm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	111,4	-	-							
Eu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18,27	-	-							
Gd	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,38	-	-							
Tb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11,72	-	-							
Dy	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,42	-	-							
Ho	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,62	-	-							
Er	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,06	-	-							
Tm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,75	-	-							
Yb	0,5	1	1	-	0,5	-	2,00	0,5	-	-	0,38	-	-							
Lu	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,48	-	-							
											0,37	-	-							

Table III - 1b. Trace elements geochemical analyses of plutonic rocks (Monzodiorite and Leucomonzonite - Quartzic monzonite facies) of the Kurupung batholith

Samples	Monzogranite facies															Leucogranite facies				
	6879 - 3	6879 - 4	6879 - 17	6879 - 19	6831 - 1	6831 - 2	6682 - 5	6682 - 9	6680 - 2	7212 - FR45	6879 - 6	6717 - 6	6681 - 4	6882 - 3	6679 - 4	6879 - 18	6682 - 13	6882 - 1	6557 - DD232	
As	-	-	-	-	30,00	35,00	-	30,00	3,51	40	-	-	3,05	30	3,35	-	40	30	40	
Ba	-	-	-	1300	1200	1200	-	1036	1036	950	-	1300	1231	1200	484,1	1000	1000	1200	1000	
Be	-	-	4	2	2	2	-	2,24	2,24	2	-	2	2,47	2	1,57	1	3	2	1	
Bi	-	-	-	-	-	-	-	0,45	0,45	2	-	-	0,63	-	0,95	-	-	-	-	
Co	-	-	-	-	-	-	-	7,59	7,59	-	-	-	13,28	-	11,81	-	-	-	-	
Cr	-	-	50	15	15	15	-	43,83	43,83	15	-	15	92,9	100	36	20	20	100	15	
Cs	-	-	-	-	-	-	-	1,38	1,38	-	-	-	1,89	-	3,41	-	-	-	-	
Ca	-	-	36	3	14	14	-	108,5	108,5	138	-	45	107,4	93	33,47	10	5	168	42	
Ga	-	-	15	20	30	30	-	15,93	15,93	10	-	30	20,76	30	21,1	25	20	25	12	
Ge	-	-	-	-	-	-	-	1,54	1,54	-	-	-	1,25	-	1,41	-	-	-	-	
Hf	-	-	-	-	-	-	-	4,09	4,09	-	-	-	6,36	-	7,73	-	-	-	-	
In	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,12	-	-	-	-	
Mo	-	-	-	-	-	-	-	0,62	0,62	-	-	-	0,64	-	-	-	-	-	-	
Nb	-	-	-	-	-	-	-	14,13	14,13	-	-	-	13,08	-	15,91	-	-	-	-	
Ni	-	-	30	3	5	5	-	27,12	27,12	10	-	5	52,33	40	14,71	20	7	60	20	
Pb	-	-	15	24	19	19	-	18,65	18,65	30	-	51	29,7	48	19,51	11	14	20	30	
Rb	-	-	127	-	-	-	-	97,84	97,84	-	-	-	150,1	160	62,98	74	112	136	-	
Sb	-	-	-	-	-	-	-	1,04	1,04	-	-	-	1,17	-	2,41	-	-	-	-	
Sn	-	-	2	2	3	3	-	2,09	2,09	-	-	3,00	1,1	3	2,6	3	2	3	-	
Sr	-	-	840	156	137	137	-	879,1	879,1	390	-	40	1185	3020	154,4	330	413	427	730	
Ta	-	-	-	-	-	-	-	1,88	1,88	-	-	-	1,09	-	1,61	-	-	-	-	
Th	8	4	7	5	13	13	-	5,49	5,49	7	23	3	21,63	25	6,69	2	36	14	14	
U	7	4	3	5	13	9	-	5,1	5,1	4	7	27	7,9	16	4,46	2	22	15	6	
V	-	-	40	25	20	20	-	42,12	42,12	30	-	20	59,27	100	68,07	30	35	80	50	
W	-	-	-	-	-	-	-	0,26	0,26	-	-	-	0,43	-	1,86	-	-	-	-	
Y	-	-	10	10	10	10	-	31,35	31,35	40	-	10	14,74	10	28,22	10	-	10	-	
Zn	-	-	44	44	79	79	-	41,04	41,04	8	-	22	63,51	65	103	23	20	73	57	
Zr	-	-	200	50	60	60	-	172,1	172,1	75	-	60	271,8	80	302,9	50	30	100	250	
La	-	-	80	30	30	30	-	39,08	39,08	50	-	30	77,76	60	35,23	40	30	80	40	
Ce	-	-	-	-	-	-	-	85,94	85,94	-	-	-	159,8	-	75,86	-	-	-	-	
Pr	-	-	-	-	-	-	-	12,7	12,7	-	-	-	17,66	-	8,96	-	-	-	-	
Nd	-	-	-	-	-	-	-	51,5	51,5	-	-	-	61,83	-	33,61	-	-	-	-	
Sm	-	-	-	-	-	-	-	11,21	11,21	-	-	-	10,22	-	6,57	-	-	-	-	
Eu	-	-	-	-	-	-	-	2,61	2,61	-	-	-	2,52	-	1,56	-	-	-	-	
Gd	-	-	-	-	-	-	-	8,43	8,43	-	-	-	6,43	-	5,42	-	-	-	-	
Tb	-	-	-	-	-	-	-	1,24	1,24	-	-	-	0,79	-	0,85	-	-	-	-	
Dy	-	-	-	-	-	-	-	6,5	6,5	-	-	-	3,64	-	5,15	-	-	-	-	
Ho	-	-	-	-	-	-	-	1,11	1,11	-	-	-	0,57	-	0,995	-	-	-	-	
Er	-	-	-	-	-	-	-	2,9	2,9	-	-	-	1,44	-	2,92	-	-	-	-	
Tm	-	-	-	-	-	-	-	0,4	0,4	-	-	-	0,2	-	0,45	-	-	-	-	
Yb	-	-	0,5	-	-	-	-	2,56	2,56	2	-	1	1,34	1	3,17	1	-	1	1	
Lu	-	-	-	-	-	-	-	0,33	0,33	-	-	-	0,2	-	0,48	-	-	-	-	

Table III - 1c. Trace elements geochemical analyses of plutonic rocks (Monzogranite and Leucogranite facies) of the Kurupung batholith

Table III - 1. Whole rock geochemical analyses of plutonic rocks of the Kurupung batholith

5. Petrographic characteristics of the altered granites

5.1. Types and distribution of the alteration

The intensively altered and mineralized zones are mainly located at the margin of the Kurupung plutonic complex in the monzonitic to monzogranitic facies which also exhibits the highest radioactivity (Figure III - 5). The altered zones are related to ductile to brittle structures dominantly oriented N60°E with the development of an echelon structures oriented N20°E.

The altered zones are dominantly characterized by reddening, albitization and dequartzification. Different zones of alteration have been identified relatively to the center of the structure: (i) external albitized granite, (ii) dequartzified albitized central zone, locally (iii) carbonated and silicified. The alteration is similar to the “episyenite” alteration, as defined by Leroy (1978) and Cathelineau (1986) in Variscan leucogranites as a vuggy rock resulting from a hydrothermal alteration process (metasomatism process) of granite by hot (350 - 400°C), low saline, aqueous solutions. In this rock, the quartz is dissolved and feldspar and biotite crystals are partially transformed.

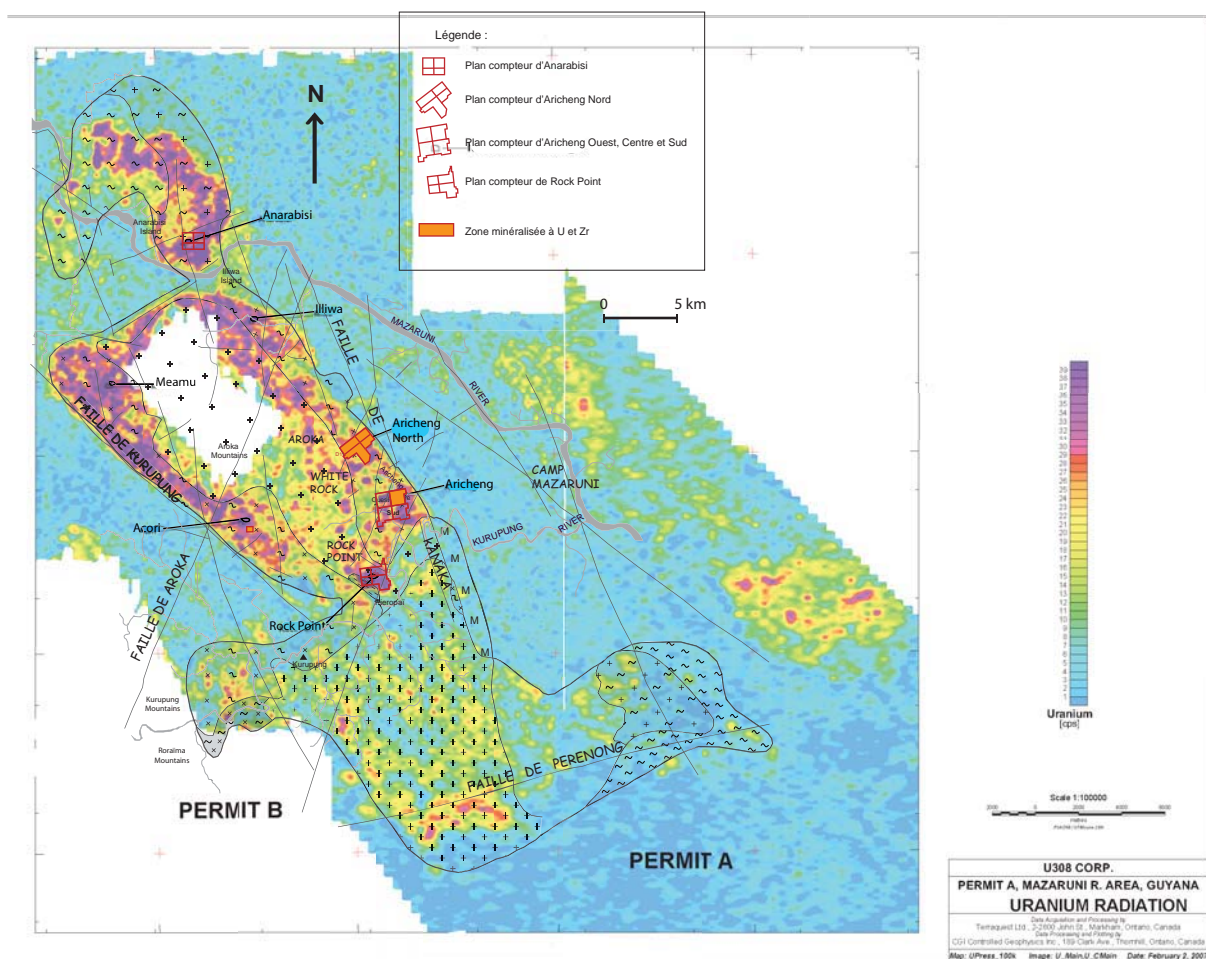


Figure III - 5. Geological map of Kurupung plutonic complex superposed to the radioactivity map

(i) In the **albitized episyenites**, potassic feldspars with preserved Carlsbad twinning present typical chess-board structures indicating the albitization of the crystals. Plagioclase crystals are also replaced by albite. Some of the crystals are also partially argilized. Biotite and amphibole crystals are totally altered into polycrystalline aggregates of chlorite - quartz - opaque mineral. Some quartz crystallized with epidote or crystals of albite in fractures. Accessory minerals are hematite, magnetite, ilmenite and their products of alteration, altered titanite, and muscovite. Calcite and xenomorphic tourmaline are filling vugs and occur in altered amphibole crystals. Apatite prisms are included in quartz crystals and in chlorite clusters.

(ii) In the **albitites**, magmatic quartz has been totally dissolved and the rock is mainly composed of albite which occurs under various crystal habits as subeuhedral twinned crystals, as interstitial xenomorphic crystals showing the chess-board twinning, as small subeuhedral twinned Carlsbad and/or polysynthetic areas, as geodic limpid crystals of albite associated with some quartz microcrystals.

(iii) The **carbonated and/or silicified albitites** have also albite as principal mineral with the same textures as the simple albitites, but the crystals are more or less corroded, poecilitic crystals, slightly altered to sericite, muscovite, calcite and sometimes quartz. Quartz mainly occurs as a microcrystalline matrix and in microfractures. Calcite is observed in the microfractures as xenomorphic crystals or stick minerals.

Chlorite is also present in these rocks (*Table III - 2* ;

Figure III - 8a and b). It crystallizes in the matrix between minerals (interstitial chlorite) or in microfractures filled after by calcite. The chlorite crystals can form also a matrix. These chlorites are determined as clinocllore and peninite crystals (*Figure III - 6*). A temperature ranged between 210° and 270°C is calculated for chlorite formation using the geothermometer (defined by *Cathelineau and Nieva (1985)*, and *Cathelineau (1988)*: $T^{\circ} = -61.92 + 321.98 (Al IV)$) and correlated with aluminium Tschermak substitution in chlorite (*Figure III - 7*) which gives a temperature around 280°C.

The principal stages of the hydrothermal alteration are:

- (i) simple sodium metasomatism characterized by the isomorphic replacement of potassic feldspar and the anorthite component of plagioclase by albite, by simple cationic exchange between K^{+} and Na^{+} and Ca^{2+} and $2 Na^{+}$ without any modification in the texture of crystals (*Figure III - 8c*)
- (ii) a progressive quartz dissolution;
- (iii) crystallization of euhedral albite in vugs left by quartz dissolution (*Figure III - 8d*)
- (iv) crystallization of calcite in microfractures (*Figure III - 8a and e*). All carbonated samples are also albitized; nevertheless the reciprocal is not true because the most carbonated samples are inevitably not the most albitized.
- (v) coeval with the carbonation, a secondary silicification is attested by subeuhedral quartz crystallizing in fractures before than carbonates or by microcrystalline quartz. (*Figure III - 8f*)

Position Analyses	Matrix													
	7-a	7-c	guya-5-A1	guya-8-C1	guya-8-A1	guya-8-A3	guya-8-A2	guya-8-B2	guya-5-C1	guya-8-B1	guya-8-B3	guya-4-C4s		
SiO ₂	29.67	31.09	30.76	30.17	29.92	31.49	30.84	30.84	31.20	29.95	31.19	31.13		
MgO	25.36	24.94	24.26	24.39	24.58	24.61	25.02	25.17	25.18	25.48	25.79	26.80		
Al ₂ O ₃	17.29	17.28	17.17	18.43	18.30	17.35	17.81	17.69	17.41	18.18	17.43	16.80		
Fe ₂ O ₃	-	-	14.73	13.93	13.47	13.41	13.67	13.41	13.92	13.86	12.98	13.06		
FeO	13.23	12.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
CaO	0.08	0.15	0.15	0.10	i.d.l.	0.08	0.10	0.14	0.16	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.		
K ₂ O	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	0.36	0.09	0.87	0.57	0.06	i.d.l.	i.d.l.	0.07	i.d.l.		
MnO	i.d.l.	i.d.l.	0.28	0.24	0.17	i.d.l.	0.21	0.27	0.30	i.d.l.	0.21	0.43		
Cr ₂ O ₃	i.d.l.	i.d.l.	0.05	i.d.l.	0.04	i.d.l.	0.05	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	0.09		
Total	60.27	60.97	87.39	87.62	86.57	87.81	88.26	87.57	88.16	87.47	87.68	88.32		
T°C	263.47	232.19	236.10	260.75	260.52	226.55	247.56	243.36	236.21	266.53	236.87	240.74		

Position Analyses	Fracture						Interstitial						
	7-d	8-f	5-a	5-b	guya-5-B2	guya-5-B1	guya-5-C2	guya-4-D1	guya-9-B2	guya-9-B4	guya-9-C1	guya-9-B3	guya-9-C2
SiO ₂	31.16	30.14	30.37	30.52	26.89	29.67	30.80	32.00	29.77	30.34	30.59	30.30	30.17
MgO	25.27	26.30	25.32	25.42	21.86	23.78	24.58	26.41	23.93	24.19	24.33	24.45	24.65
Al ₂ O ₃	16.35	16.70	16.42	16.38	15.10	16.43	17.21	16.37	17.81	17.13	17.56	17.03	16.93
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	9.48	13.84	13.73	12.18	14.18	14.12	14.34	13.35	14.13
FeO	12.91	12.21	13.17	12.99	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	0.19	0.14	0.05	0.04	0.17	0.11	0.09	0.21	0.15	0.15	0.21	i.d.l.	i.d.l.
K ₂ O	i.d.l.	i.d.l.	0.04	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.
MnO	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	0.27	0.37	0.33	0.23	0.34	i.d.l.	0.22	0.34	i.d.l.
Cr ₂ O ₃	i.d.l.	i.d.l.	0.03	i.d.l.	0.04	i.d.l.	i.d.l.	i.d.l.	0.04	i.d.l.	0.07	0.05	0.14
Total	60.64	59.19	60.09	59.95	73.80	84.19	86.73	87.39	86.21	85.92	87.31	85.52	86.02
T°C	224.97	251.66	240.12	236.61	226.62	235.98	233.73	213.21	255.67	237.14	243.00	236.61	242.03

Table III - 2. Geochemical analyses of chlorites of altered samples of the Kururupung batholith

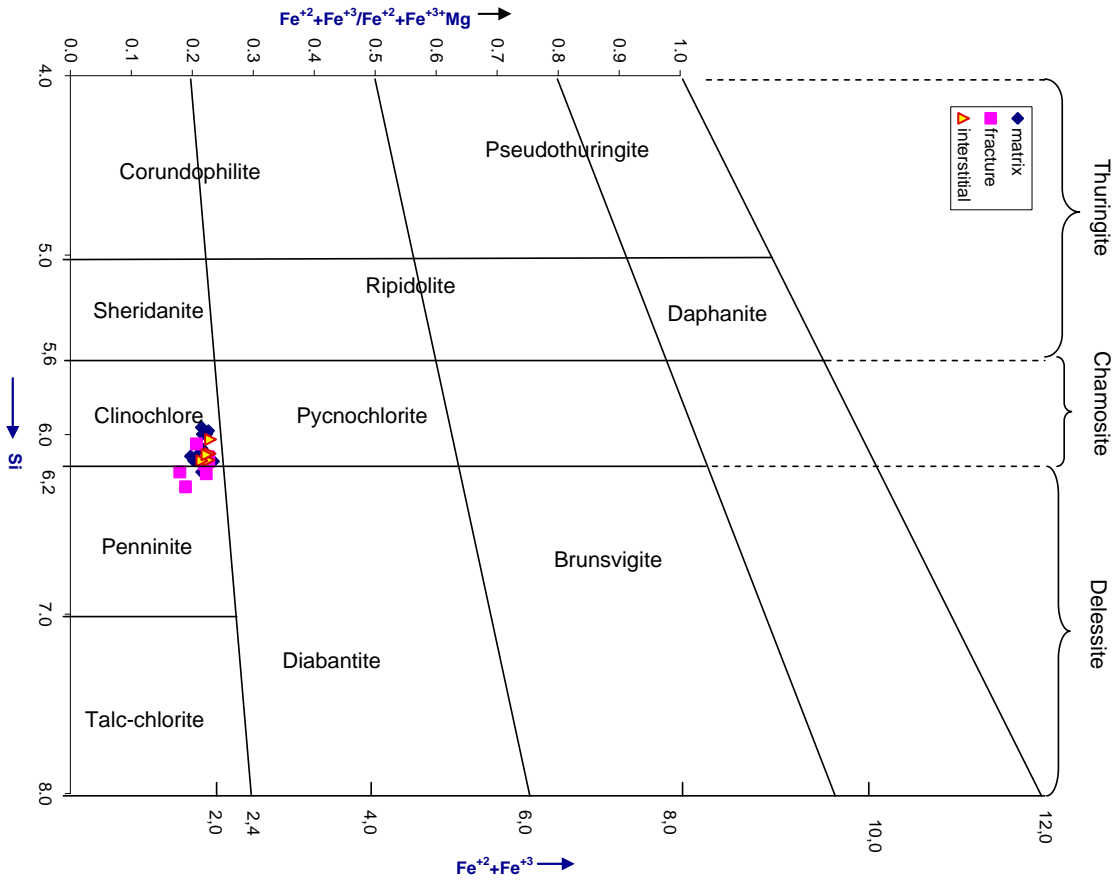


Figure III - 6. Nomenclatures of Kurupung batholith chlorites (Hey, 1954)

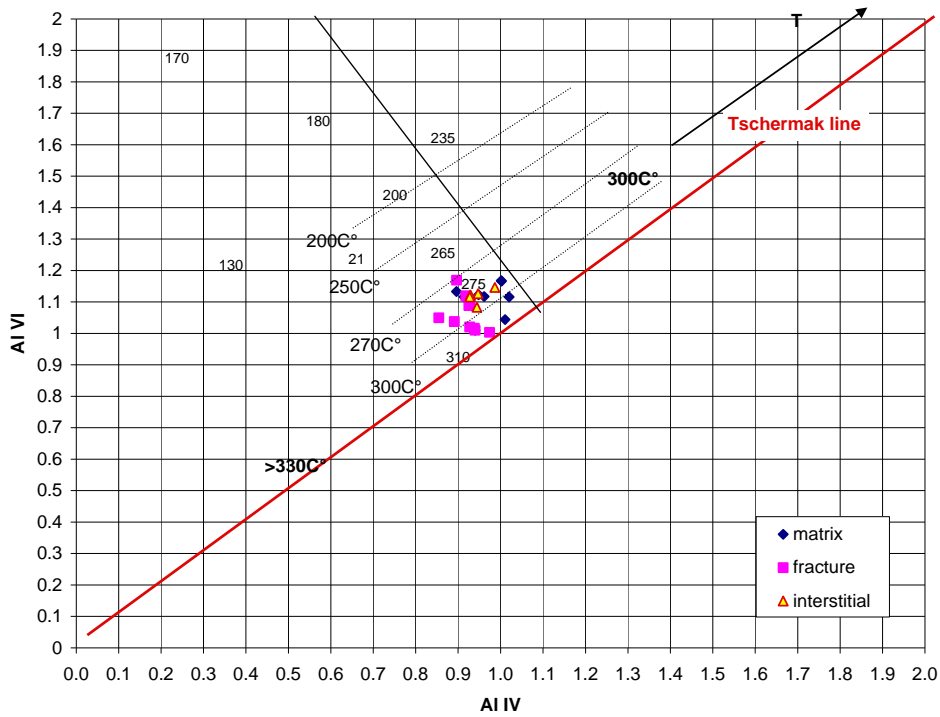


Figure III - 7. Al (IV) vs. Al (VI) diagram of Kurupung batholith chlorites (with the representation of aluminium Tschermak substitution)

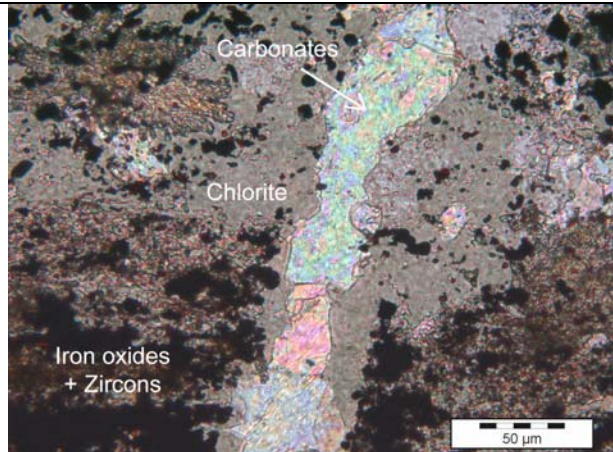


Figure III - 8a. Crystallization of calcite in microfractures (in Guya-8 thin section; Analysed polarized light)

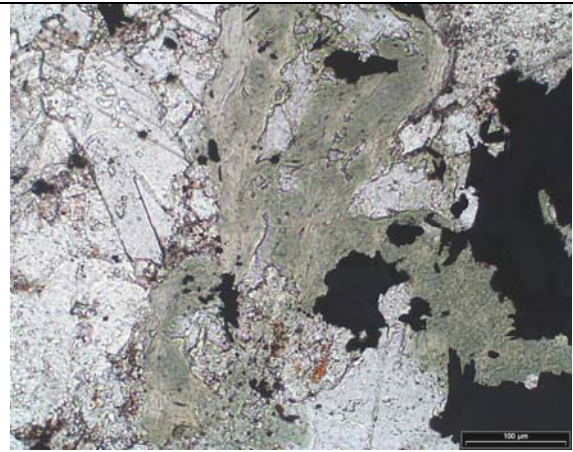


Figure III - 8b. Chlorite in sample 7094-13 (Polarized light)

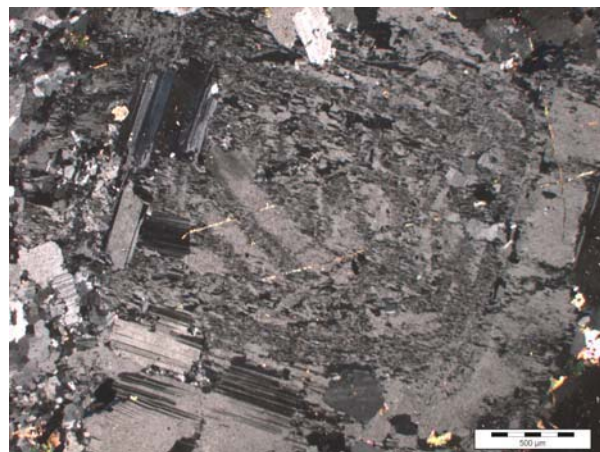


Figure III - 8c. Early albitization photography (Na-feldspars in Guya-11 thin section; Analysed polarized light)

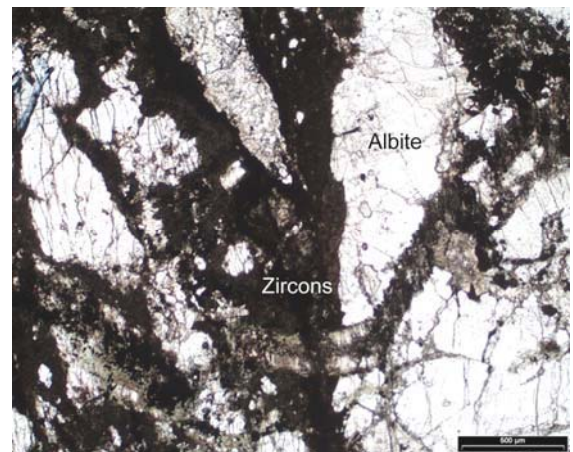


Figure III - 8d. New formation of albite crystals (in 7094-13 thin section; Polarized light)

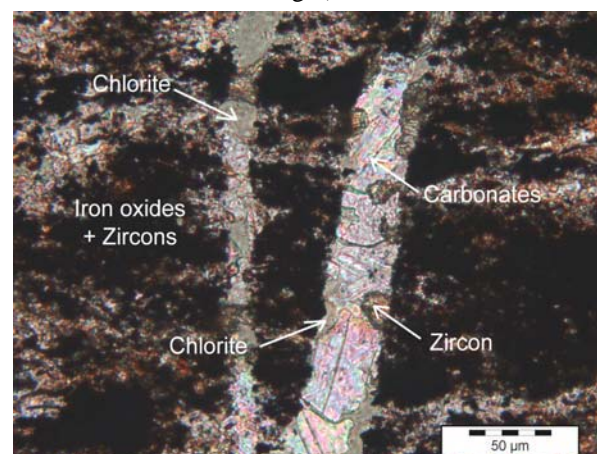


Figure III - 8e. Crystallization of calcite in microfractures (in Guya-8 thin section; Analysed polarized light)

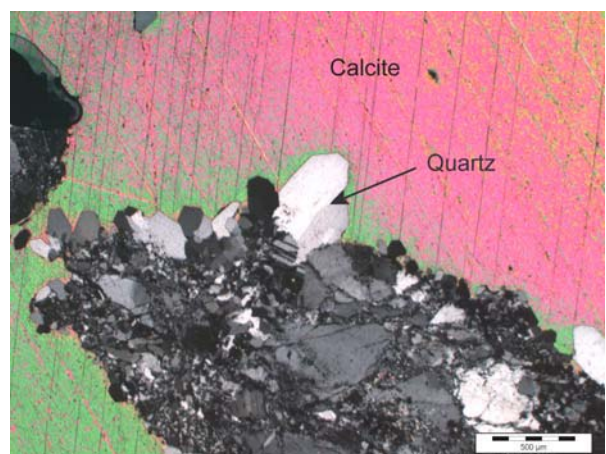


Figure III - 8f. Secondary silicification : Quartz new-formation (in Guya-9 thin section; Analysed polarized light)

Figure III - 8. Hydrothermal alteration

5.2. Geochemical characteristics of the altered zones

a. Major elements

The alteration facies are distinguished in the Q vs. P diagram (*Figure III - 9*). Samples have P values between -100 and -400 and Q values between 150 and -50. They form alteration trend visible distinct from the magmatic evolution recorded by plutonic facies.

(i) The **albitized episyenites**, albitites with mainly albite and without quartz, present an average content with only 57.50 wt % of SiO₂ content, for 5.45 wt % of Na₂O content, and 0.70 wt % of K₂O content, and an ignition loss of 7.37 wt %. (*Table III - 3*)

(ii) The **albitites** composed mainly by albite have: 57.24 wt % of SiO₂, 16.07 wt % of Al₂O₃, 5.25 wt % of Fe₂O₃, 3 wt % of MgO, 3.46 wt % of CaO, 0.47 wt % of K₂O, 6.17 wt % of Na₂O. (*Table III - 3*)

(iii) The **carbonated albitite** corresponds to a group with 59.18 wt % for SiO₂ and is richer in Na₂O (8.17 wt %) and in CaO (9.15 wt %) (*Table III - 3*).

This diagram (*Debon and Le Fort, 1983, 1988*) based on the cationic parameters calculation due to the chemical composition of the whole rock, presents the different magmatic evolution trends (tholeiitic, calcalkaline, subalkaline). It gives the quartz, albite and orthoclase relative proportions compared to the average compositions of the main plutonic rocks, and the chemical impact of alterations such as albitization, dequartzification and carbonation.

The carbonation is visible on the Q vs. P diagram by a negative Q value (example Guya-11 sample). However, some samples show a positive Q value (example Guya-10 sample) due to the carbonation associated with a secondary silicification. (*Figure III - 9*)

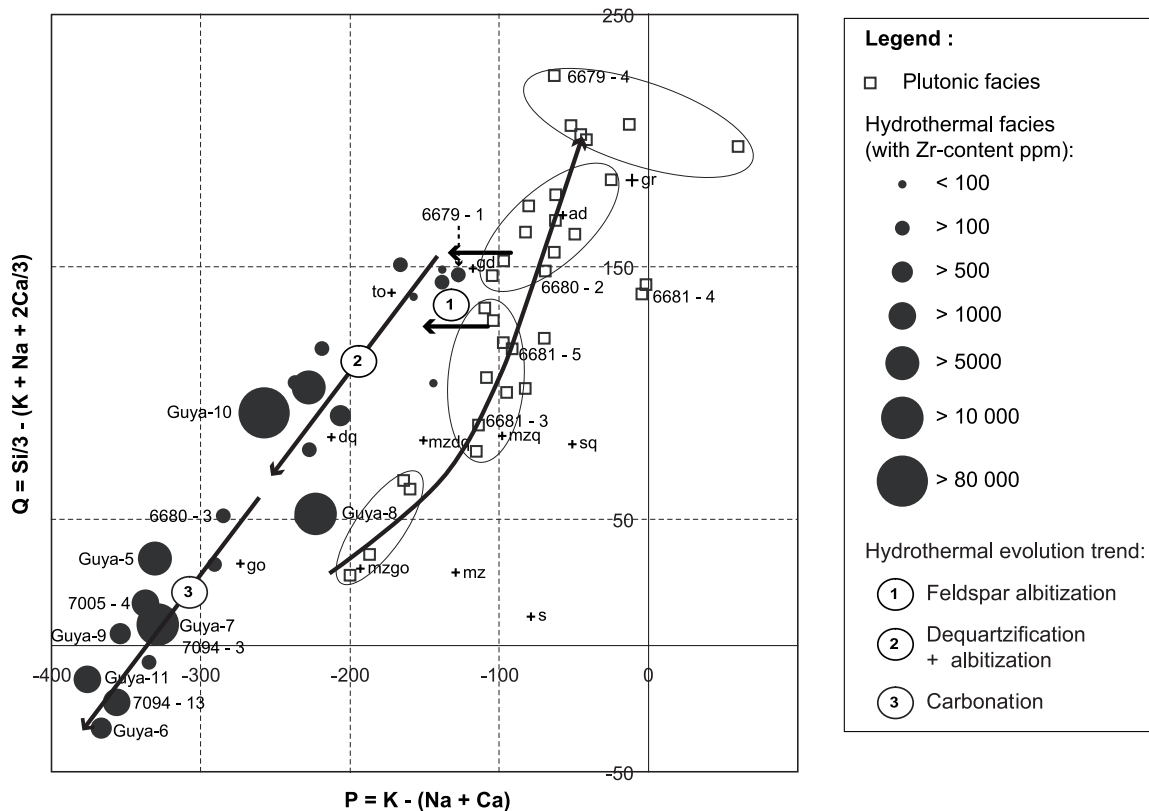


Figure III - 9. Q vs. P diagram of the samples of the Kurupung batholith (*Debon and Le Fort, 1983, 1988*)

Albitized episyenite																		
Facies	6679-1	6884-36	6884-35	6884-7	6884-9	6884-11	6884-16	6884-8	6884-37	6884-6	6884-17	6882-11	7210-7	6882-5	6882-7	6882-9	6884-31	6882-13
Samples	68.10	66.23	52.68	61.30	54.98	54.36	52.53	55.44	56.14	62.96	55.87	55.49	69.91	57.96	53.05	51.33	57.87	53.10
SiO₂	14.89	20.66	19.85	21.21	16.46	17.83	20.15	18.47	18.52	19.87	20.56	19.52	15.01	20.56	19.93	21.44	15.11	21.52
Al₂O₃	3.33	0.92	7.80	1.29	7.46	8.10	6.01	1.00	7.10	1.18	4.66	5.45	0.65	3.09	4.97	5.03	6.39	4.36
Fe₂O₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.32	-	-	-	-	-
FeO	0.05	0.02	0.11	0.02	0.10	0.05	0.09	0.02	0.10	0.02	0.04	0.09	0.03	0.07	0.07	0.13	0.10	0.07
MnO	2.08	0.75	4.06	0.22	4.77	3.77	2.17	0.09	3.49	0.22	2.76	2.62	0.21	1.94	2.55	2.29	4.50	2.21
MgO	2.82	0.00	0.09	0.27	3.02	0.02	0.00	6.76	1.12	0.84	0.00	0.00	1.55	0.00	0.14	0.07	5.07	0.00
CaO	4.26	8.72	4.64	7.96	6.29	5.97	5.25	7.65	5.78	8.08	5.50	5.07	5.92	6.34	4.33	4.10	5.46	4.48
Na₂O	2.82	0.11	0.50	0.15	1.26	0.44	0.84	0.25	0.39	0.09	0.80	0.28	3.50	0.18	0.18	0.28	1.60	0.28
K₂O	0.39	0.07	0.96	0.06	1.06	1.14	0.74	0.18	1.06	0.75	0.31	0.71	0.16	0.64	0.56	1.36	0.77	0.55
TiO₂	0.15	0.53	1.02	1.19	0.82	0.79	0.55	2.55	0.85	1.09	0.05	0.70	0.06	0.73	1.37	1.18	0.72	0.93
P₂O₅	1.14	2.31	8.74	6.28	3.90	6.68	10.23	2.71	5.70	3.68	9.25	9.54	1.81	8.35	11.85	12.50	2.19	12.68
LOI	100.02	100.32	100.45	99.95	100.12	99.15	98.56	95.12	100.25	98.78	99.80	99.47	99.30	99.86	99.00	99.71	99.78	100.18
Total																		

Carbonated albitite																			
Facies	7004-4-1	7004-2	7004-5-2A	6882-15	6882-16	6680-3	7212-FR44	7094-3	Guya-9	Guya-6	6884-19	Guya-11	7005-4	7094-13	6717-4	Guya-5	Guya-8	Guya-7	Guya-10
Samples	63.28	56.65	60.62	57.23	56.17	63.23	65.41	57.25	58.13	55.55	56.76	58.92	64.52	52.67	60.49	63.85	39.86	58.49	57.47
SiO₂	15.94	16.77	15.83	19.37	19.42	19.82	19.72	16.21	14.70	16.19	18.84	15.38	18.32	15.29	20.95	16.62	10.24	16.42	8.96
Al₂O₃	2.61	3.18	3.13	4.63	4.28	4.41	1.09	4.86	2.70	6.05	6.68	2.48	1.28	3.60	1.78	2.77	15.25	5.21	4.23
Fe₂O₃	1.11	1.19	0.97	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	0.11	-	-	-	-
FeO	0.09	0.15	0.11	0.06	0.07	0.00	0.01	0.08	0.07	0.09	0.09	0.09	0.02	0.12	0.05	0.02	0.13	0.04	0.09
MnO	2.56	3.06	3.10	2.42	2.64	0.14	0.03	2.96	2.72	1.57	2.64	1.57	0.47	4.25	0.09	0.73	10.21	1.75	0.34
MgO	3.19	4.95	3.99	0.00	1.28	0.09	0.27	5.28	7.07	5.90	0.00	6.76	2.55	8.14	0.12	3.26	9.15	3.35	5.88
CaO	5.54	6.60	5.43	5.16	6.56	9.02	10.79	7.57	7.16	8.25	6.67	7.99	9.34	6.65	7.09	8.58	1.86	8.45	4.80
Na₂O	0.78	0.48	0.44	0.00	0.33	0.34	0.85	0.29	0.13	0.21	0.40	0.10	0.45	0.15	0.14	0.19	0.00	0.16	0.09
K₂O	0.58	0.60	0.61	0.76	0.60	0.51	0.11	0.66	0.35	0.50	0.89	0.42	0.17	0.45	0.25	0.36	1.74	0.62	0.39
TiO₂	0.18	0.50	0.40	0.56	0.93	0.25	0.05	0.78	0.41	0.36	0.60	0.40	0.11	0.47	0.13	0.91	2.11	0.60	0.49
P₂O₅	2.87	4.54	3.91	9.36	7.45	2.39	0.73	4.40	6.31	5.56	5.25	5.60	2.15	7.99	5.38	2.13	8.83	3.02	5.98
LOI	99.17	99.06	99.01	99.55	99.73	100.19	99.34	100.34	99.73	100.23	98.82	99.72	99.38	99.77	99.02	99.42	99.39	98.11	88.70
Total																			

Table III - 3. Major elements geochemical analyses of altered granites of the Kurupung batholith

Samples	Albitized episyenite																	
	6679 - 1	6884 - 36	6884 - 35	6884 - 7	6884 - 9	6884 - 11	6884 - 16	6884 - 8	6884 - 37	6884 - 6	6884 - 17	6882 - 11	7210 - 7	6882 - 5	6882 - 7	6882 - 9	6884 - 31	6882 - 13
As	1,38	-	-	-	-	-	-	-	-	40	30	40	30	40	40	40	30	40
Ba	763	-	-	-	-	-	-	-	-	300	350	800	500	1200	300	800	1300	700
Be	1,68	-	-	-	-	-	-	-	-	40	7	4	1	2	2	3	6	3
Bi	1,31	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
Co	11,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	96,69	-	-	-	-	-	-	-	-	10	80	180	15	100	140	150	80	100
Cs	0,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	19,09	-	-	-	-	-	-	-	-	87	158	97	7	94	167	333	30	207
Ga	20,91	-	-	-	-	-	-	-	-	25	20	35	12	30	35	35	30	35
Ge	1,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Hf	3,65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	4	4	-	-	-	-	-
Nb	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ni	54,75	-	-	-	-	-	-	-	-	20	60	100	8	50	90	100	50	100
Pb	40,09	-	-	-	-	-	-	-	-	1950	490	194	15	55	170	705	31	209
Rb	75,84	-	-	-	-	-	-	-	-	4	2	7	-	7	3	9	51	7
Sb	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sr	1,04	-	-	-	-	-	-	-	-	5	4	3	-	3	7	4	2	3
Sn	660	-	-	-	-	-	-	-	-	346	291	360	290	327	355	610	940	333
Ta	0,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Th	5,93	4	20	2	15	8	21	8	19	2	10	15	5	17	39	21	20	11
U	44,00	56	513	705	790	1125	1318	1420	2000	4790	1268	336	5	55	392	1624	10	360
V	53,30	-	-	-	-	-	-	-	-	30	80	130	30	100	80	100	80	100
Y	9,03	-	-	-	-	-	-	-	-	40	30	20	0	10	10	20	10	10
Zn	53,86	-	-	-	-	-	-	-	-	12	81	104	21	53	106	118	91	104
Zr	137,90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	80	100	100	100	100	120	150
La	29,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	60	80	0	120	120	80	80	120
Ce	55,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr	6,56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nd	24,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sm	4,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eu	1,26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd	3,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tb	0,36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dy	1,75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ho	0,30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Er	0,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tm	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb	0,77	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	1	1	1	2	1
Lu	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Table III - 4a. Trace elements geochemical analyses of altered granites (albitized episyenites) of the Kurupung batholith

Samples	Albitite										Carbonated albitite									
	7004 - 4-1	7004 - 2	7004 - 5-2A	6882 - 15	6882 - 16	6680 - 3	7212 - FR44	7094 - 3	Guya-9	Guya-6	6884 - 19	Guya-11	7005 - 4	7094 - 4	7094 - 13	6717 - 4	Guya-5	Guya-8	Guya-7	Guya-10
As	-	-	-	40	40	1,43	30	2,89	3,16	2,35	30	2,93	2,31	1,47	0,00	7,19	10,32	6,27	16,70	
Ba	550	650	500	700	700	188,7	250	812,6	490,2	570,5	200	203,30	226,70	101,40	180	238,9	128,7	240,9	135,40	
Be	2	1	1	4	7	15,88	2	3,25	2,73	4,41	3	3,28	1,95	4,68	2	7,16	9,18	10,62	8,41	
Bi	-	-	-	-	-	0,85	-	0,32	0,43	0,73	-	0,38	0,19	0,51	-	0,70	1,46	1,98	2,10	
Cd	-	-	-	-	-	0,00	-	-	0,48	0,59	-	1	2,2	2,19	-	3,00	4,86	6,31	35,03	
Co	120	120	90	180	100	4,35	-	15,76	16,66	7,61	-	10,47	2,41	13,34	-	4,18	49,41	10,12	4,53	
Cs	-	-	-	-	-	2,23	30	123,9	98,11	82,79	100	73,45	9,22	88,96	18	53,78	237,2	115,9	50,05	
Cu	89	61	93	381	77	33,03	46	93,04	62,97	69,18	92	63,37	36,03	58,44	106	35,09	129,40	85,92	80,59	
Ga	18	18	15	40	40	15,06	15	20,77	19,77	17,25	25	19,82	21,47	20,68	40	21,81	19,38	23,73	11,51	
Ge	-	-	-	-	-	0,69	-	1,04	0,75	0,95	-	0,83	0,46	0,91	-	0,99	1,73	1,07	1,57	
Hf	-	-	-	-	-	5,59	-	7,83	7,26	10,91	-	20,10	10,39	37,44	-	62,86	62,89	106,4	614,5	
In	-	-	-	-	-	-	-	0,06	-	0,05	-	-	-	0,05	-	-	0,12	-	-	
Mo	-	-	-	-	-	-	4	0,70	0,74	0,74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Nb	-	-	-	-	-	14,98	-	14,99	5,45	10,79	-	10,10	3,61	9,92	-	12,54	30,28	20,27	20,03	
Ni	35	35	30	180	100	18,27	10	62,2	82,12	38,13	80	35,93	7,04	32,86	3	21,69	273,90	45,65	41,35	
Pb	60	130	150	230	323	413,46	40	90,37	434,12	567,26	1290	288,39	135,12	305,60	520	392,93	920,11	601,28	1107,28	
Rb	60	40	30	4	11	17,21	-	15,25	10	9,51	12	5,14	21,82	9,81	-	8,05	12,36	16,83	7,86	
Sb	-	-	-	-	-	5,53	-	2,07	0,36	1,5	-	0,57	0,72	1,6	-	1,13	1,48	0,76	6,90	
Sn	4	4	4	4	3	1,32	4	1,06	0,74	0,81	4	1,09	0,4	0,83	3	1,08	2,57	1,76	1,19	
Sr	-	-	-	356	419	170,7	150	906,7	898,4	997,7	187	614,6	305,9	1582	310	574,1	776,4	671,3	974,9	
Ta	-	-	-	-	-	1,62	-	1,05	0,53	0,83	-	0,9	0,27	0,58	-	0,88	1,54	1,29	0,42	
Th	22	21	13	25	12	11,21	13	24,56	10,95	15,16	16	18,16	3,83	15,42	16	32,63	12,09	19,86	9,58	
U	58	300	350	245	634	864,6	60	142,5	1192	1605	2654	717,5	493,3	509,7	652	986,4	3398	1805	3562	
V	75	65	75	120	140	36,25	40	87,42	84,89	62,56	80	71,05	17,52	67,61	20	53,7	208,9	95,54	76,63	
W	-	-	-	-	-	1,69	-	2,24	1,27	7,65	0	0,77	1,79	2,97	-	0,98	5,07	2,85	2,62	
Y	25	20	20	30	20	8,92	-	26,22	10,18	20,61	15	20,03	6,7	28,82	15	174,00	53,47	56,38	26,07	
Zn	62	80	73	101	92	17,09	9	67,91	51,54	29,82	69	46,95	10,43	47,68	5	26,7	142,6	46,17	20,25	
Zr	175	175	200	200	256,6	256,6	350	406,5	659,8	906,4	1000	1856	3355	3369	5000	7410	10880	14870	82980	
La	50	50	50	80	100	44	30	93,36	53,99	51,42	50	80,05	14,48	82,13	30	58,98	93,81	62,34	34,64	
Ce	-	-	-	-	-	111,7	-	200,7	116,4	115,4	-	152,9	32,29	159,7	-	166,4	265,4	154,7	75,72	
Pr	-	-	-	-	-	12,92	-	23,47	13,59	13,76	-	16,36	3,9	17,39	-	23,68	38,00	21,32	9,31	
Nd	-	-	-	-	-	48,03	-	88,71	51,06	52,48	-	60,85	14,59	62,74	-	91,87	149,6	82,68	35,35	
Sm	-	-	-	-	-	8,56	-	15,32	8,41	9,38	-	10,26	2,79	10,42	-	20,35	29,85	18,68	6,38	
Eu	-	-	-	-	-	2,17	-	3,76	1,73	3,03	-	2,25	0,88	2,36	-	6,75	9,72	5,84	1,93	
Gd	-	-	-	-	-	4,99	-	10,17	5,12	6,47	-	7,13	2,04	7,75	-	18,71	22,54	14,4	4,93	
Tb	-	-	-	-	-	0,65	-	1,23	0,55	0,85	-	0,86	0,26	1,02	-	3,45	2,68	1,98	0,71	
Dy	-	-	-	-	-	2,95	-	5,70	2,27	4,12	-	4,04	1,24	5,28	-	23,67	12,05	10,01	3,87	
Ho	-	-	-	-	-	0,41	-	0,89	0,33	0,66	-	0,64	0,2	0,91	-	5,05	1,77	1,72	0,7	
Er	-	-	-	-	-	0,97	-	2,22	0,84	1,69	-	1,64	0,54	2,4	-	16,01	4,04	4,51	1,93	
Tm	-	-	-	-	-	0,13	-	0,29	0,11	0,23	-	0,21	0,08	0,34	-	2,65	0,48	0,63	0,27	
Yb	2	2	2	1	1	0,83	-	1,87	0,71	1,4	1	1,38	0,51	2,31	1	18,91	2,85	4,18	1,33	
Lu	-	-	-	-	-	0,12	-	0,27	0,11	0,2	-	0,22	0,08	0,33	-	2,81	0,42	0,61	0,23	

Table III - 4b. Trace elements geochemical analyses of altered granites (albitites and carbonated albitites) of the Kurupung batholith

Table III - 4. Trace elements geochemical analyses of altered granites of the Kurupung batholith

b. Trace elements

The altered granites are highly varying U, Th and Zr contents from few ppm to several percent (*Table III - 4*):

- (i) Albitized episyenites present U, Th, and Zr contents range from: 5 to 2,654 ppm for U, 5 to 39 ppm for Th and 80 to 5000 ppm for Zr.
- (ii) Albitites have U, Th and Zr content: respectively from 10 to 4790 ppm, 2 to 20 ppm, 120 to 82980 ppm.
- (iii) Carbonated and/or silicificated albitites have 60 to 1,805 ppm of U, until 14870 ppm of Zr and 3.83 to 32.63 ppm of Th.

The REE patterns of the altered rocks (*Figure III - 10*) present also a continuous fractionation from the Low Rare Earth Elements to High Rare Earth Elements with small Europium anomalies (as REE patterns of Kurupung plutonic rocks (*Figure III - 4*)), but a large variation in their abundances (60 to 400 ppm for La into 3 to 100 ppm for Lu). The degree of fractionation of REE pattern is 25.4 (average) with a LREE fractionation degree (La/Sm average ratio) around 3.4 and a HREE fractionation degree (Gd/Yb average ratio) of 3.8. The REE pattern of Guya-5 sample has a degree of fractionation lower than the others: La/Yb ratio of 2.10, 1.82 for La/Sm ratio and 0.80 for Gd/Yb ratio.

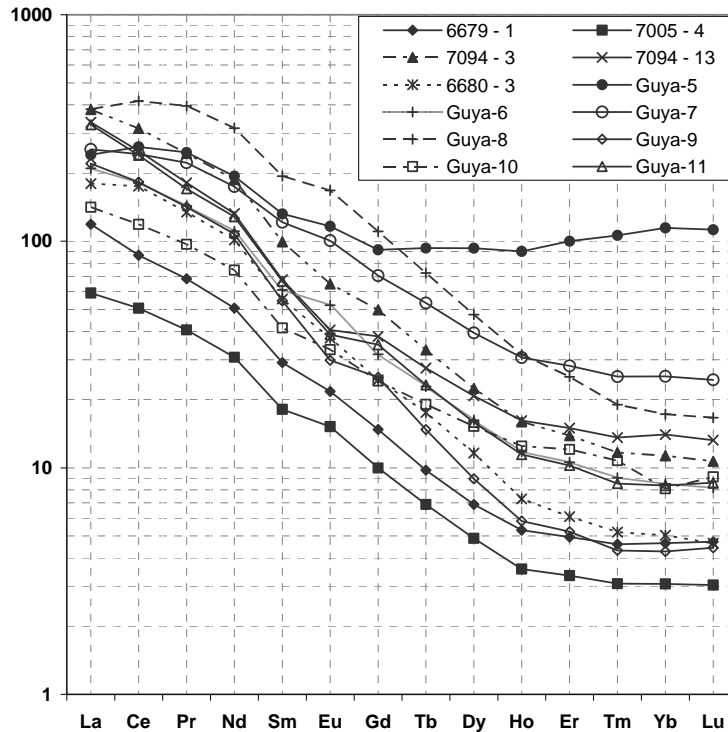


Figure III - 10. REE spectra patterns of Kurupung altered rocks (Chondrites CI normalization)

According to Bau (1996) trace element fractionation during magmatic processes leads to a weak variation of the “quasi-isotope” elements which plot in the “CHARAC field”. Their fractionation is only controlled by the effect of the charge and the radius of the elements during purely magmatic processes (CHARAC = CHARGE-and-RADIUS-Controlled). The samples plotting outside of this field have undergone alteration, which have led to a “non-CHARAC” fractionation of these elements, possibly during interaction with fluids.

Most albitized samples from Kurupung define a trend outside the “CHARAC field” towards high Zr/Hf ratios with a slight increase of the Y/Ho ratio (Figure III - 11). This trend is nearly opposite to the one defined by the hydrothermal fluorites crystallizing in late-magmatic conditions where yttrium is strongly enriched relative to Zr and Ho (Bau, 1996). The trend defined by the albitized samples of Kurupung results from a strong hydrothermal enrichment of Zr without concomitant similar enrichment in Hf and Y. These elements have not had the same mobility in the hydrothermal fluid.

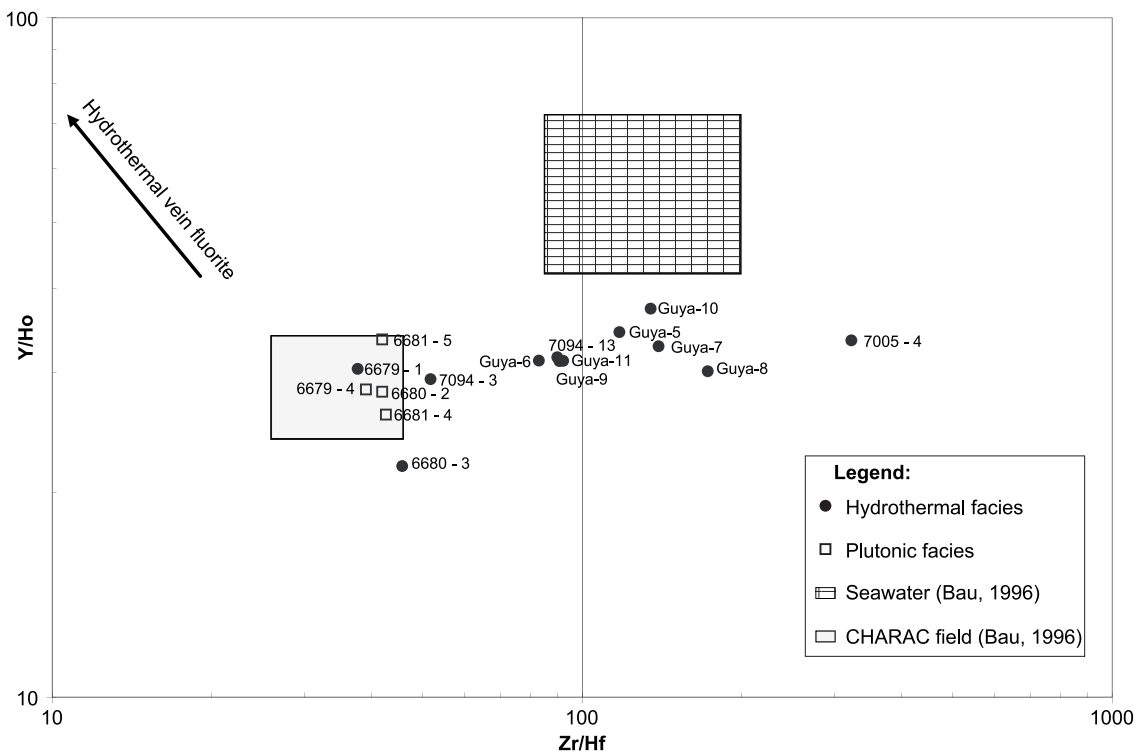


Figure III - 11. Y/Ho vs. Zr/Hf diagram of the Kurupung batholith samples (Bau, 1996)

5.3. The Zr - U mineralization

The U - Zr mineralization occurs during the quartz leaching process associated with the second stage of albitization developed in the vugs left by quartz and continues along fractures.

- The zirconium mineralization is expressed as hydrothermal zircon crystals, with up to 8.3 wt % Zr in the whole rock (*Figure III - 12*). Two generations of zircon are distinguished:

(i) A first generation of zircon appears as euhedral, well zoned and partly metamict crystals. These grains are similar to the magmatic zircon observed in the non altered granitoids. They do not present corrosion features (*see photographies 12a, 12b and Table III - 5*). These zircon crystals have up to 0.9 % of UO_2 .

(ii) A second generation of zircon is mainly xenomorphic but can be sometimes euhedral, porous (with microcrystals of uraninite inclusions), metamict, rarely zoned and extremely rich in uranium (up to 6.55 % of UO_2 and an UO_2 average of 3.1 %; *Table III - 5*). The xenomorphic metamict zircons occur as overgrowths on magmatic zircon (*see photographies 12c, 12d, 12e, 12f*), as disseminated crystals in the albitized dequartzified rock (up to 100 μm), in microfractures or in veins (up to 50 μm). These zircons are interpreted as hydrothermal in origin.

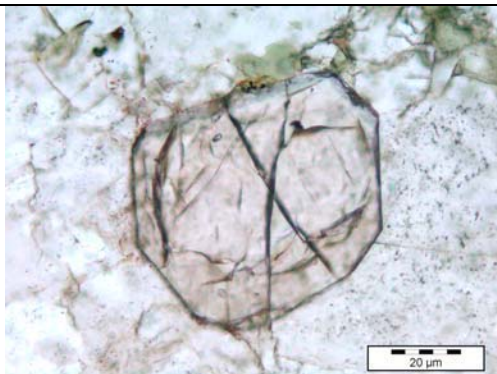


Figure III - 12a. Magmatic zircon (Polarized light)

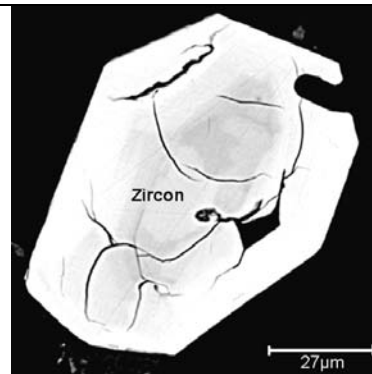


Figure III - 12b. Magmatic zircon (SEM in BSE mode)

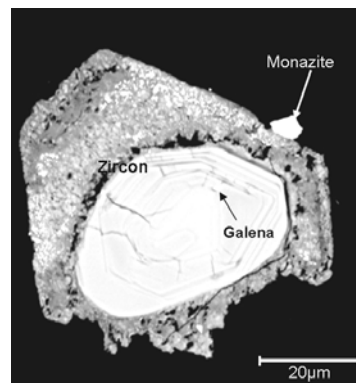
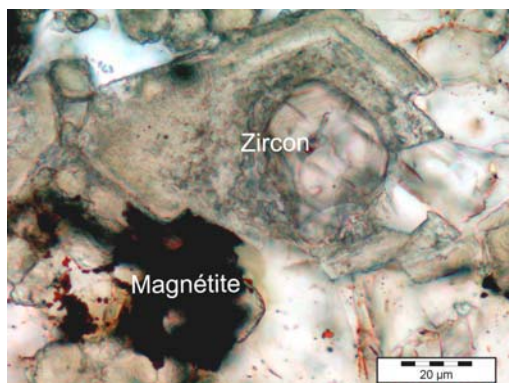


Figure III - 12c. Hydrothermal zircon overgrowth on magmatic zircon
(*left image: Guya-5, Polarized light; and right image: Guya-6, SEM in BSE mode*)

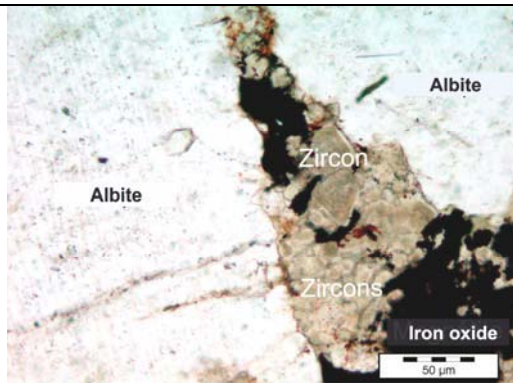


Figure III - 12d. Hydrothermal zircons in a microfracture associated with iron oxide (Polarized light)

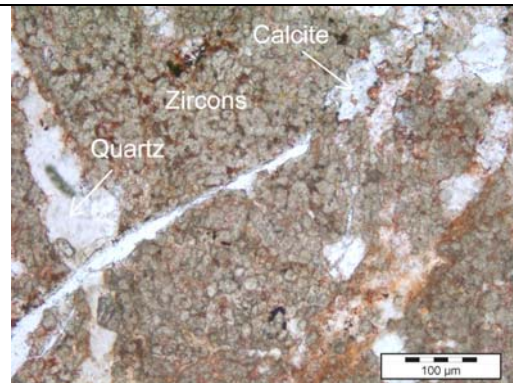


Figure III - 12e. Aggregates of hydrothermal metamict zircon crystals with quartz and calcite fractures (Polarized light)

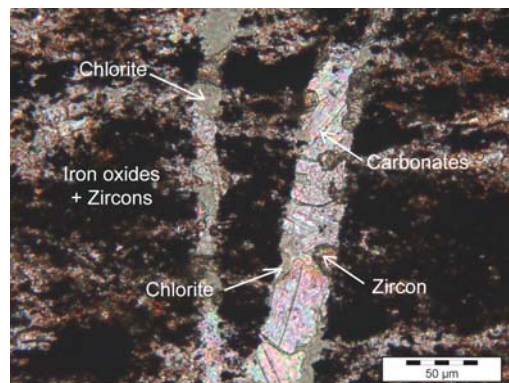


Figure III - 12f. Zircon in carbonates veins

Figure III - 12. Microphotographs of the zirconium mineralization

• The uranium mineralization, which may reach up to 3,680 ppm U in the whole rocks, is hosted by several types of minerals (*Figure III - 13*):

(i) important uranium substitution to zirconium in hydrothermal zircons (*see photographies 13a, 13b*). In these hydrothermal zircons, there is until 6.55 wt % of UO_2 .

(ii) Uranium oxides as uraninite or pitchblende (*see photographies 13c, 13d and Table III - 5*). Uraninite occurs as euhedral cubic crystal in pores of hydrothermal zircons or disseminated within the rock matrix. Pitchblende occurs as veins in rock microfractures but also as massive spherulitic aggregates of pitchblende crystallizing in rock fractures associated to massive brannerite. (*see photographies 13d and 13e*)

(iii) U-Ti-Pb complexes phases and brannerite form xenomorphic to euhedral crystals associated with uraninite and pitchblende (*see photographies 13e*)

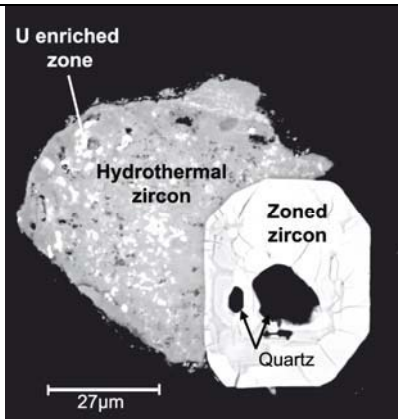


Figure III - 13a. Uranium enriched domains in hydrothermal zircon (SEM in BSE mode)

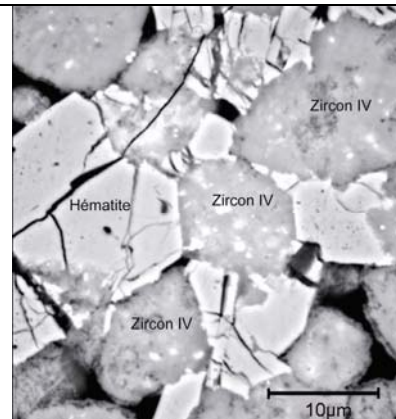


Figure III - 13b. Uranium enriched domains in hydrothermal zircons forming a matrix with hematite (MEB in BSEM mode)

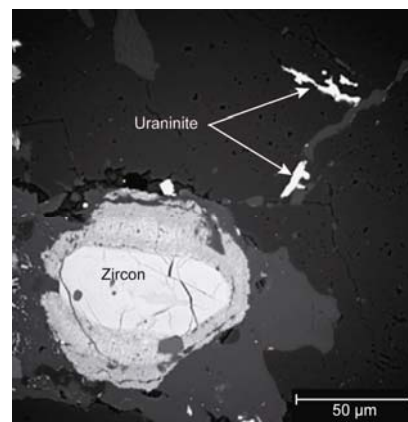
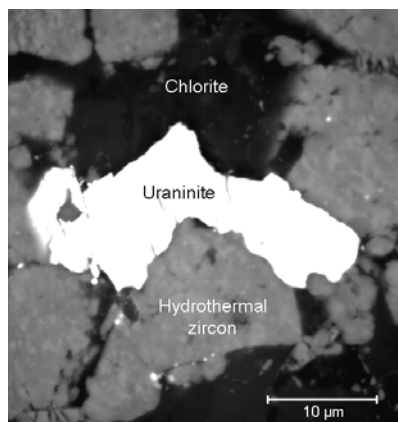


Figure III - 13c. Uraninite (*left image*) in the matrix of zircon in 7094-13 thin section; (*right image*) in microfractures in Guya-6 thin section (SEM in BSE mode)

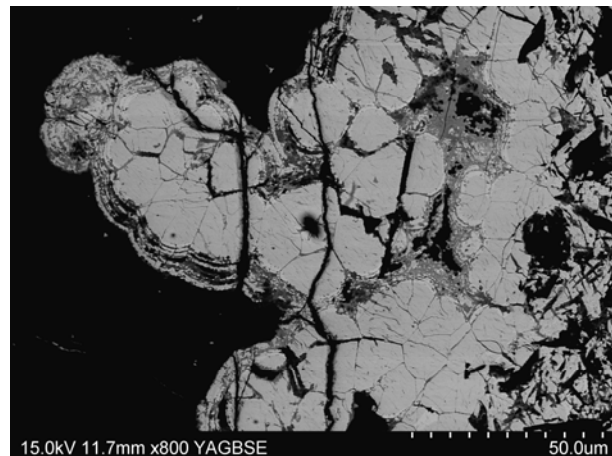
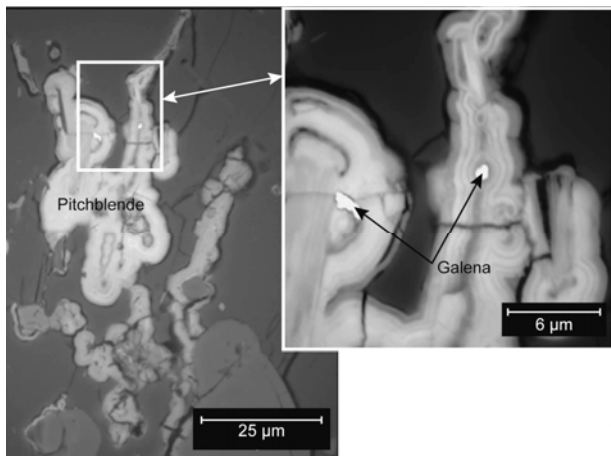


Figure III - 13d. Pitchblende: (*left image*) in microfracture (Guya-5) ; (*right image*) massive spherulitic aggregates (sample 8189) (SEM in BSE mode)

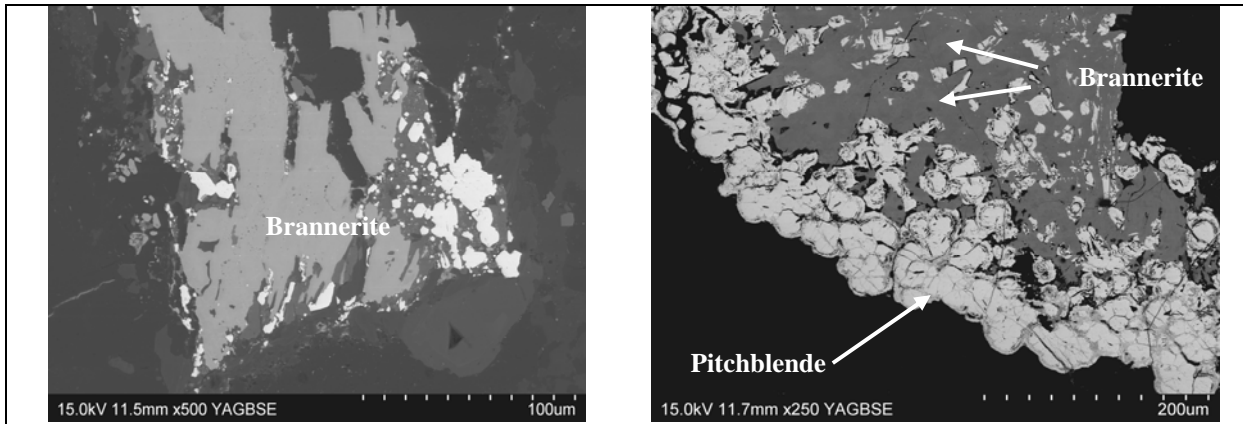


Figure III - 13e. U-Ti-Pb phases (brannerite) associated with uranium oxides:

- left image: subehedral crystals of brannerite (sample 8189),
- right image: brannerite associated with pitchblende (sample 8189) (SEM in BSE mode)

Figure III - 13. Uranium mineralization

U enrichment is not strictly correlated with Zr enrichment (*Figure III - 14*). Two trends can be distinguished:

- first a moderate uranium enrichment with no significant zirconium enrichment, with a Zr/U ratio decreasing from an average of about 10 in the unaltered granites to 0.5;
- then, a stronger uranium enrichment with a strong Zr enrichment, and with increasing Zr/U ratios from 0.5 to more than 10.

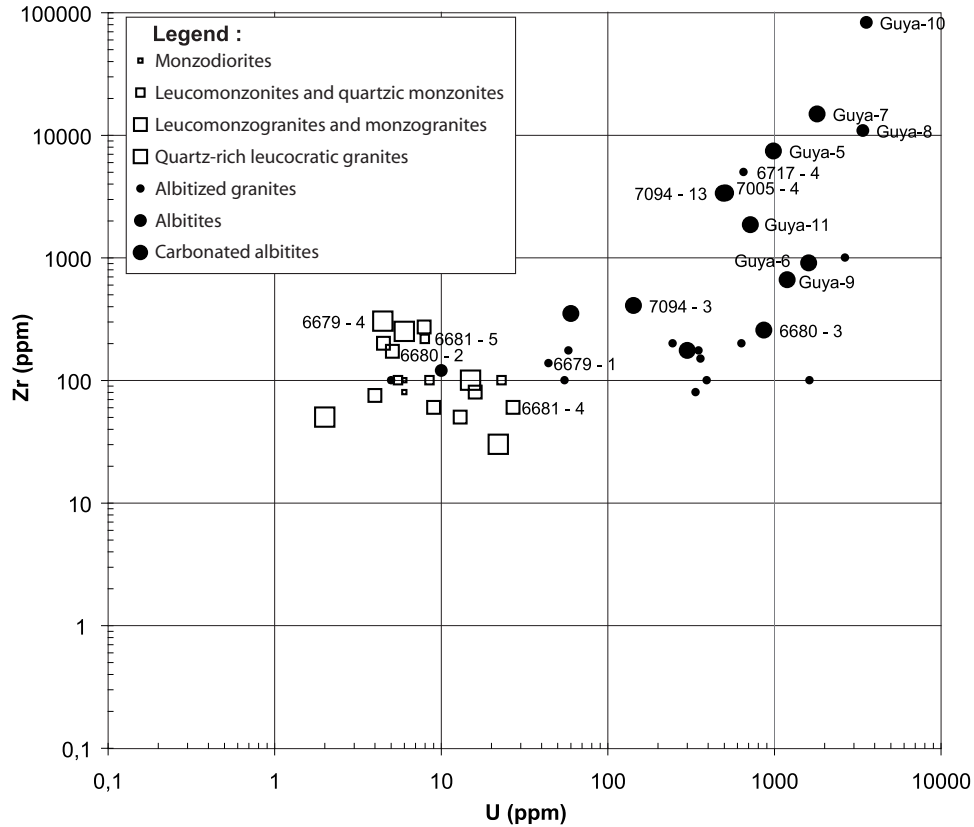


Figure III - 14. U vs. Zr diagram of Kurupung batholith samples

Analyzed points	Magmatic zircons										
	5-1	5-2	5-3	5-4	6-2	6-3	6-5	7005-4-B1	7005-4-B2	7094-13-A1	7094-13-B1
ZrO ₂	66.03	65.95	66.10	66.08	65.39	65.63	65.32	61.40	62.09	66.44	66.98
SiO ₂	33.12	32.61	33.79	31.81	32.12	32.28	32.21	31.00	30.94	33.59	33.53
HfO ₂	1.02	1.14	1.37	0.96	1.21	1.26	1.30	i.d.l	i.d.l	2.05	i.d.l
P ₂ O ₅	0.45	0.49	0.50	0.46	0.49	0.50	0.45	0.29	0.31	0.39	0.35
CaO	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	1.57	2.27	i.d.l	i.d.l
SO ₂	i.d.l	0.08	0.05	i.d.l	0.06	i.d.l	0.05	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Al ₂ O ₃	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.24	i.d.l	i.d.l	0.06	i.d.l	0.08	i.d.l	i.d.l
FeO	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.54	0.80	0.21	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
UO ₂	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.78	0.85	i.d.l	i.d.l
PbO	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.68	i.d.l	i.d.l
Total	100.62	100.28	101.81	99.56	99.81	100.47	99.60	95.04	97.23	102.47	100.86

Analyzed points	Metamic magmatic zircons								
	5-5	7-6	7-7	4-3-1	4-3-3	4-4-2	5-1-2	5-1-3	6-2-1
ZrO ₂	64.38	65.91	65.52	66.93	67.61	67.60	60.80	61.98	67.90
SiO ₂	31.55	31.51	31.26	33.51	33.32	33.28	30.08	29.79	32.76
HfO ₂	0.98	1.22	1.26	1.20	i.d.l	i.d.l	1.24	i.d.l	0.95
P ₂ O ₅	0.89	0.45	0.56	0.37	0.36	0.50	0.37	0.35	0.46
CaO	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	2.79	1.87	i.d.l
SO ₂	i.d.l	0.06	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Al ₂ O ₃	i.d.l	0.06	i.d.l	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
FeO	0.15	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	1.61	0.95	i.d.l
Y ₂ O ₃	0.65	i.d.l	0.17	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.36	0.22	i.d.l
UO ₂	0.21	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.57	i.d.l
ThO ₂	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.27	0.83	i.d.l
Total	99.80	99.92	98.80	102.35	102.31	102.12	98.49	98.10	102.43

not analysed : n.a
inferior to detection limit : i.d.l

Table III - 5a. Mineralogical composition of magmatic zircons

Analyzed points	5-6	5-7	6-4	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-8	7-9	7-10	7-15	7-16	7-17	7-12
ZrO ₂	56.50	44.39	57.85	47.14	55.89	46.78	46.00	57.03	47.58	58.19	49.17	46.34	57.60	52.63	43.42
SiO ₂	28.98	33.97	28.82	29.08	26.75	31.18	31.66	26.62	31.92	26.27	30.49	31.03	27.41	30.45	30.02
HfO ₂	0.39	0.18	0.44	0.27	0.39	i.d.l	0.21	0.33	0.29	0.42	0.17	0.26	0.42	i.d.l	0.25
CaO	3.30	3.41	1.63	3.59	2.54	4.21	3.94	2.50	3.48	2.28	4.50	4.89	2.19	3.33	5.61
UO ₂	1.99	3.16	0.95	5.70	2.11	4.45	4.91	2.13	3.46	1.61	3.01	4.26	1.61	2.06	6.56
FeO	1.38	0.91	2.12	1.17	1.71	0.73	1.15	1.37	0.98	1.05	1.25	0.96	1.05	1.54	1.22
P ₂ O ₅	1.28	0.39	0.94	0.42	1.98	0.88	0.48	1.69	0.19	1.76	1.42	0.41	1.61	0.32	2.26
Al ₂ O ₃	0.20	0.52	0.49	1.16	i.d.l	1.64	1.92	i.d.l	1.35	0.08	0.88	1.95	0.12	0.86	1.35
PbO	0.74	0.75	i.d.l	0.83	0.42	1.26	0.73	i.d.l	1.23	i.d.l	1.02	0.95	0.43	0.69	0.96
TiO ₂	0.17	0.10	0.15	0.06	0.37	0.06	0.06	0.42	0.05	0.54	0.12	0.12	0.39	0.06	i.d.l
Ce ₂ O ₃	0.15	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.17	i.d.l	i.d.l	0.58	i.d.l	0.54	i.d.l	i.d.l	0.42	i.d.l	i.d.l
Nd ₂ O ₃	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.84	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Y ₂ O ₃	0.21	0.66	0.40	0.89	0.77	0.43	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.33	i.d.l	i.d.l	0.59	0.19	i.d.l
SO ₂	i.d.l	i.d.l	0.08	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.06	0.07	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Total	95.29	88.42	93.86	90.30	93.94	91.63	91.12	92.73	90.54	93.07	92.02	91.18	93.84	92.12	91.64

Analyzed points	7-13	7-14	13-B2	13-B3	13-B8	13-B7	4-8-1	9-L-10	5-1-5	5-1-6	5-2-3	5-2-4	6-1-4	6-1-5	6-2-3
ZrO ₂	59.21	40.83	51.33	59.97	51.29	57.95	43.17	45.94	42.08	54.68	51.96	51.40	57.98	61.37	57.79
SiO ₂	27.62	36.88	28.44	30.55	30.23	28.82	32.52	29.82	29.91	28.03	29.92	30.05	28.43	29.13	28.77
HfO ₂	0.48	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
UO ₂	1.58	6.41	4.31	0.85	2.37	1.66	5.43	4.93	5.86	2.50	3.29	2.83	1.20	1.16	0.71
CaO	1.59	3.38	2.19	1.00	2.42	2.16	6.19	3.25	5.92	4.74	3.15	4.89	2.32	1.66	1.21
FeO	1.21	0.91	1.87	2.43	2.20	2.83	0.98	1.22	0.58	1.17	1.40	1.37	1.54	1.55	2.01
Al ₂ O ₃	1.29	1.07	0.55	0.12	0.62	i.d.l	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
PbO	0.05	0.85	1.11	i.d.l	0.80	0.71	1.17	1.58	0.74	i.d.l	0.71	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
P ₂ O ₅	i.d.l	0.37	0.25	0.45	0.28	0.65	0.99	0.27	0.33	1.51	0.34	0.88	0.54	0.62	0.52
TiO ₂	0.29	0.08	0.90	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.09	i.d.l	0.28	i.d.l	0.11	i.d.l	i.d.l	i.d.l
SO ₂	0.25	i.d.l	0.45	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.44	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Ce ₂ O ₃	i.d.l	0.18	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Y ₂ O ₃	0.95	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	1.16	i.d.l	0.55	0.62	0.22	i.d.l	i.d.l
ThO ₂	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.27	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Total	94.50	90.95	91.39	95.37	90.21	94.77	90.46	87.36	87.02	92.91	91.33	92.15	92.22	95.49	91.01

not analysed : n.a
inferior to detection limit : i.d.l

Table III - 5b. Mineralogical composition of hydrothermal zircons

Analyzed points	5-9	5-10	7-20	9-L-1	9-L-2	9-L-8	8-D-1	8-D-2	8-D-4
UO ₂	57.29	52.24	63.93	69.57	67.00	66.23	62.11	68.43	68.99
PbO	3.86	3.95	22.54	19.78	19.56	18.87	14.06	4.40	12.53
SiO ₂	19.21	24.82	3.23	i.d.l	0.42	1.65	8.92	8.15	2.98
TiO ₂	2.48	3.76	0.11	i.d.l	i.d.l	0.90	i.d.l	i.d.l	i.d.l
ZrO ₂	3.51	3.64	2.53	i.d.l	i.d.l	0.09	i.d.l	i.d.l	i.d.l
CaO	5.46	5.15	2.41	2.50	2.37	4.11	4.00	4.61	4.68
Al ₂ O ₃	2.78	2.52	0.28	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
FeO	i.d.l	0.20	0.27	i.d.l	0.89	2.24	3.80	1.96	1.18
La ₂ O ₃	0.44	0.48	0.19	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.55	0.49	i.d.l
Ce ₂ O ₃	0.68	0.47	1.78	0.58	0.53	0.46	1.46	1.28	1.57
Pr ₂ O ₃	i.d.l	i.d.l	0.25	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a
Y ₂ O ₃	1.22	i.d.l	i.d.l	0.40	i.d.l	i.d.l	i.d.l	0.28	i.d.l
SO ₂	0.06	0.12	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l	i.d.l
Total	96.98	97.33	97.51	92.83	90.77	94.56	94.91	89.60	91.94

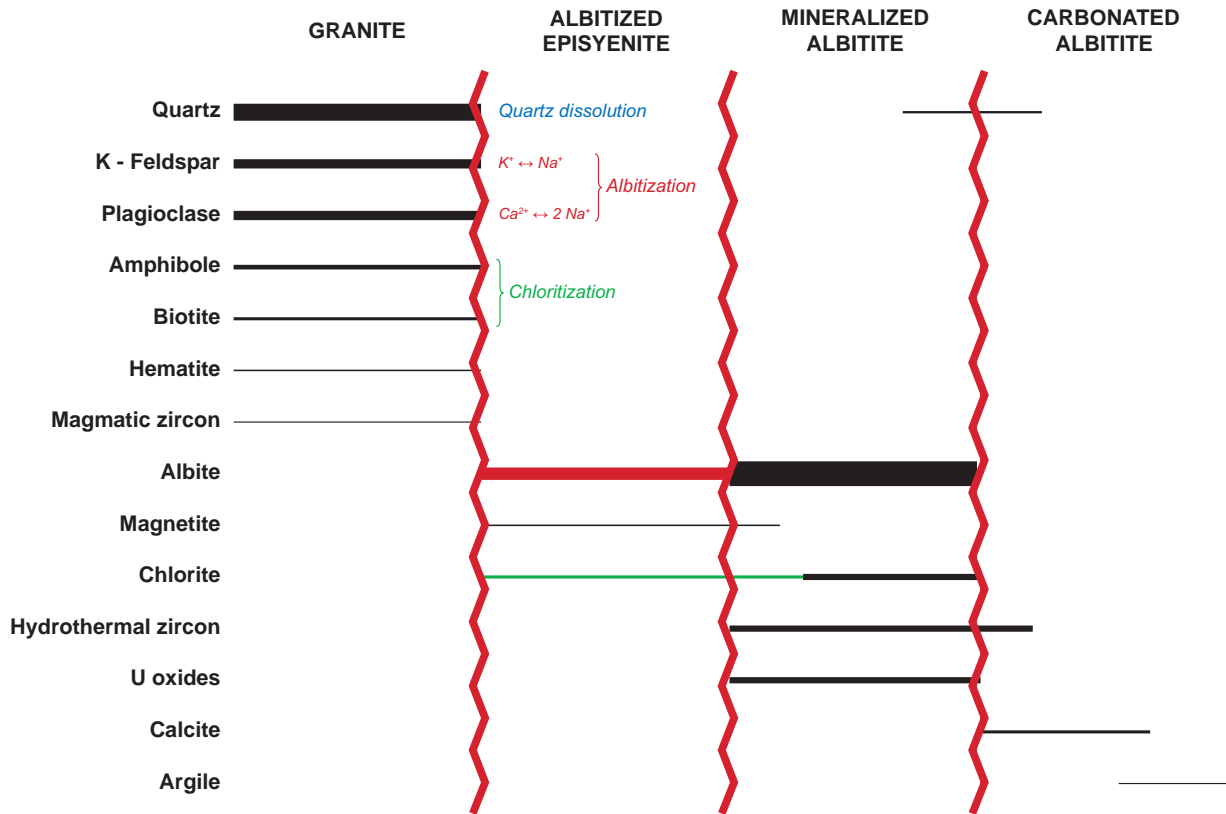
not analysed : n.a
inferior to detection limit : i.d.l

Table III - 5c. Mineralogical composition of uranium oxides

Table III - 5. Selected microprobe analyses of uranium and zirconium minerals

5.4. Mineralogical paragenesis

The mineralogical paragenesis concluding the petrological and geochemical study of the Kurupung granitoids is the following:



5.5. Fluid inclusions

Material suitable for fluid inclusion study is very scarce in the samples because of the scarcity of quartz in the mineralized samples and the very small size of the grains when present as well as for calcite. Only in one sample Guya-5, fluid inclusions were suitable to be studied by microthermometry in a quartz vein (*Figure III - 15*). The size of the fluid inclusions varies from 1 to 10 micrometres. These inclusions are primary inclusions. They present a liquid and vapour aqueous phases. Homogenization temperatures are between 300°C to 390°C and the ice melting temperatures are between -1.1 and 0°C. The corresponding salinity is between 0 and 1.9 wt % equivalent NaCl.

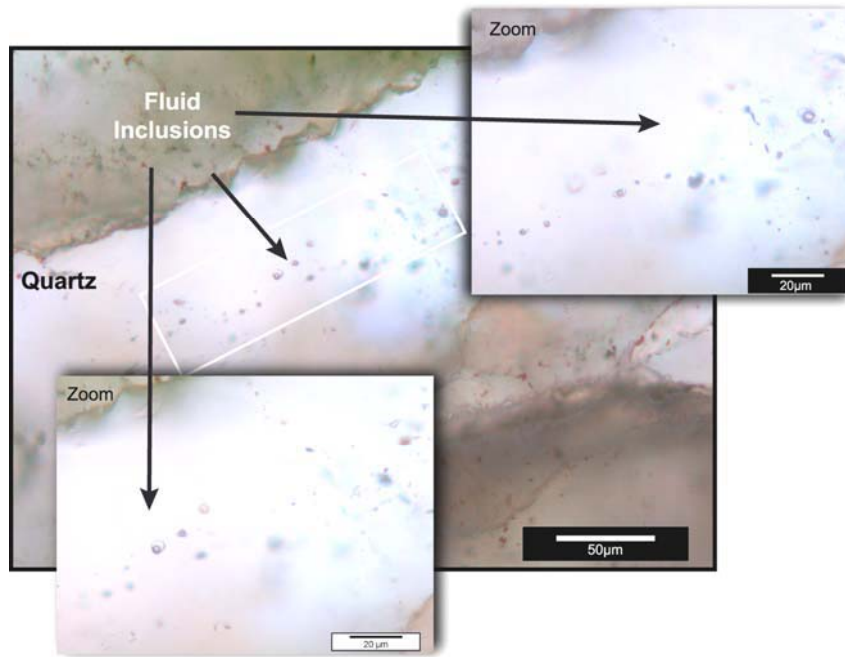


Figure III - 15. Fluid inclusions in quartz vein (Guya-5 sample)

5.6. Stable isotopes

Oxygen and carbon stable isotopes results (whole rocks, albite and calcite separate from fresh and hydrothermalized granites are reported in *Table III - 6*. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the fresh whole rocks range from 13.9 to 9.7 ‰. The $\delta^{18}\text{O}$ values of the hydrothermalized granites range from 8.2 to 11 ‰.

$\delta^{18}\text{O}$ values are positively correlated to the Q parameter and also inversely proportional to the degree of hydrothermal alteration from the least to most metasomatized samples (*Table III - 6*): the quartz-rich granite (6679-4 sample) has the highest $\delta^{18}\text{O}$ value (13.9 ‰) and the sample with the lowest quartz content (Guya-6) has the lowest $\delta^{18}\text{O}$ value (8.2 ‰). Moreover, albite crystals of the plutonic and hydrothermalized rocks have also similar $\delta^{18}\text{O}$ (8.5 to 10.9 ‰). Variations in $\delta^{18}\text{O}$ values of whole rocks are thus likely related to variations in modal proportions. The $\delta^{18}\text{O}$ values of albite are similar to that of the corresponding whole rocks, reflecting the fact that albite is dominant oxygen bearing mineral in the altered rocks. Calcite has $\delta^{18}\text{O}$ values between 8.7 and 10.9 ‰.

The $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Cal-Ab}}$ (oxygen isotope equilibrium fractionation between albite and calcite) varies between 0.0 and 1.2 ‰. This value is comparable to the theoretical value (about 1‰) calculated from the calibrations of *Zheng (1993)* and *Xu and Zheng (1999)* for a temperature of 300°C.

The carbon isotope compositions of calcite are between + 0.1 and + 1.4‰ which is the signature of marine derived carbon (*Craig, 1957*).

Facies	Samples	Q - value	Whole rock $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Albite $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Calcite $\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Calcite $\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\Delta^{18}\text{O}_{\text{Cal-Ab}}$ (‰)
Quartzic monzonite	6681-5	117.69	10.1	9.9			
Monzogranite	6681-4	139.40	11.3				
Monzogranite	6680-2	148.49	9.7	8.8			
Altered monzogranite	6679-4	225.89	13.9				
Albitized episyenite	6679-1	147.01	8.9	8.7			
Carbonated albitite	Guya-10	92.27	11	9.7	10.9	0.8	1.2
Albitite	6680-3	51.50	9.5				
Carbonated albitite	Guya-8	52.29			9.8	0.6	
Carbonated albitite	Guya-5	34.59	8.4	8.5	9.0	0.1	0.5
Carbonated albitite	7005-4	16.87	9	9.3	9.8	0.5	0.5
Carbonated albitite	Guya-7	8.44	9.2	9.5	10.2	0.9	0.7
Carbonated albitite	Guya-9	4.81			9.9	0.3	
Carbonated albitite	7094-3	4.55	8.4	9.4	9.5	1.4	0.1
Carbonated albitite	Guya-11	-13.28	8.2	8.7	8.7	1.1	0.0
Carbonated albitite	7094-13	-22.38			9.9	1.2	
Carbonated albitite	Guya-6	-32.62	8.2	9.2	10.0	0.8	0.8

Table III - 6. Stable isotope compositions of whole rocks and mineral separates from the Kurupung batholith. (Plutonic facies rocks are ordered by increasing Q chemical-mineralogical parameter values and altered granites are ordered by decreasing Q-value corresponding to an increasing alteration grade (see Figure III - 3))

5.7. Ages of batholith and mineralizations

Isotopic U-Pb analyses have been done on subeuhedral homogeneous crystals of zircon with some microfractures. The isotopic U-Pb analyses of magmatic zircons (*Figure III - 16*) from a quartz leucomonzonite (6681-5) and a monzogranite (6680-2) of the Kurupung batholith define the same age for their emplacement at 2041 ± 29 Ma with a MSWD of 4.6 and a lower intercept close to zero (*Figure III - 17, Table III - 7*). This age is consistent with the K-Ar age on the K-feldspars from one of the granites (6680-2) at 2.030 Ga). An other feldspar separate from sample 6681-5 gives a 60 Ma younger age 1.970 Ga).

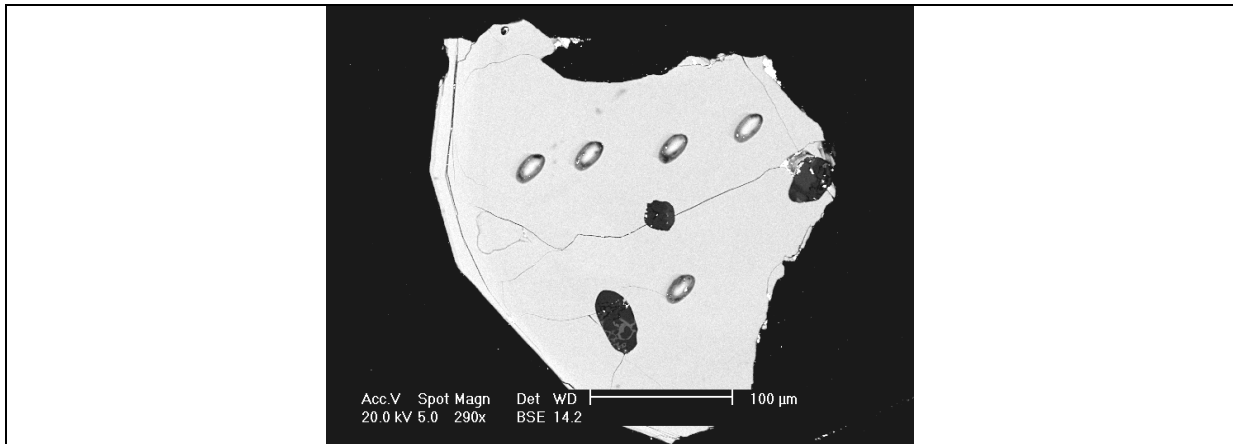


Figure III - 16a. Magmatic zircons photos of 6680-2 sample, with ion microprobe analyses points (BSE mode).

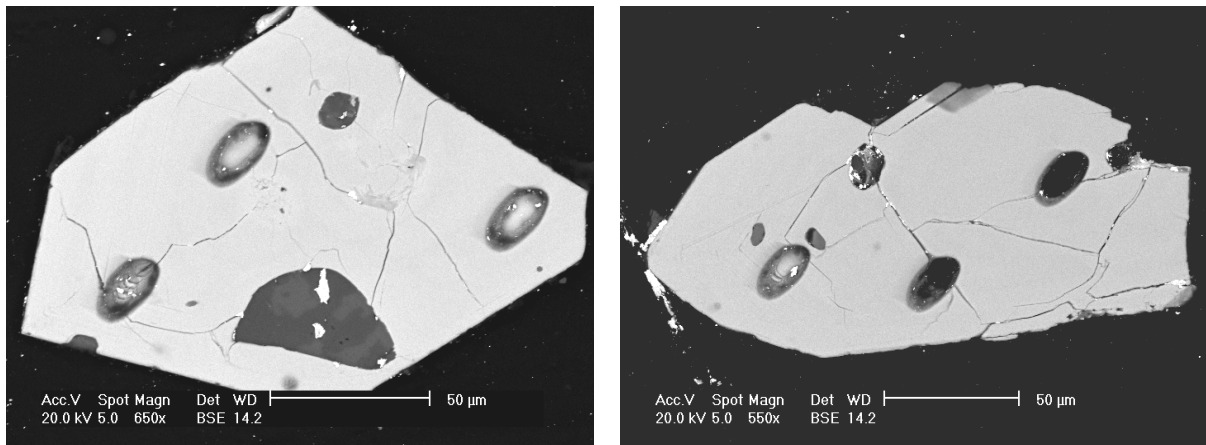


Figure III - 16b. Two magmatic zircons photos of 6681-5 sample (5-2 at left and 5-3 at right) with ion microprobe analyses points (BSE mode).

Figure III - 16. Magmatic zircons photos of 6680-2 and 6681-5 samples, with ion microprobe analyses points (BSE mode)

Analysis points	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	±	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	±	Correlation error
2-4-a	6.440	0.076	0.374	0.004	0.923
2-4-b	6.836	0.113	0.392	0.006	0.971
2-4-c	6.498	0.071	0.367	0.003	0.788
2-4-d	6.727	0.113	0.381	0.005	0.828
5-2-a	6.382	0.107	0.381	0.005	0.746
5-2-b	4.328	0.111	0.249	0.005	0.756
5-2-c	6.644	0.116	0.379	0.006	0.968
5-3-b	6.273	0.130	0.367	0.007	0.882
5-3-c	4.525	0.149	0.263	0.008	0.869

Table III - 7. Data of the zircons analyses

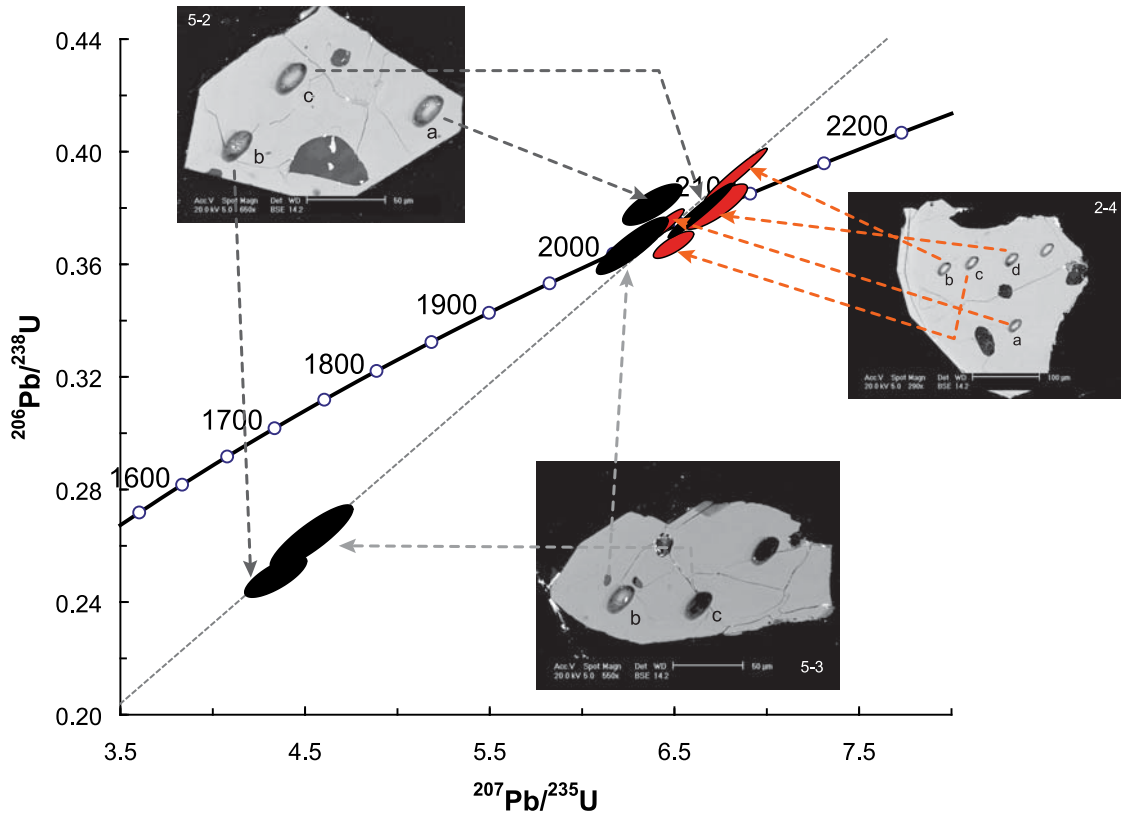


Figure III - 17. Concordia diagram $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ for the magmatic zircons from two units of the Kurupung batholith complex (6680-2 in red and 6681-5 in black)

Sample analysis	K ₂ O, wt%	weight, g	⁴⁰ K, at/g	⁴⁰ Ar, at/g	Age, Ma
6681-5 a	11.81	0.00056	1.7289E+19	1.5243E+12	1518
6681-5b	11.81	0.00042	1.7289E+19	1.9533E+12	1945
6681-5c	11.81	0.00047	1.7289E+19	1.9927E+12	1985
6680-2a	12.86	0.00046	1.8826E+19	1.7526E+12	1603
6680-2b	12.86	0.00051	1.8826E+19	1.9264E+12	1762
6680-2c	12.86	0.00046	1.8826E+19	2.1759E+12	1990
6680-2d	12.86	0.00051	1.8826E+19	2.2673E+12	2074

Table III - 8. K-Ar data of K-feldspars of Kurupung granites (6680-2 and 6681-5 samples)

The isotopic U-Pb analyses of pitchblende (*Figure III - 18, Table III - 9*) from an albitite (8189 sample) define an age for the U mineralization at 2211 ± 260 Ma with a MSWD of 0,071 (*Figure III - 19*). U mineralization age is apparently oldest than its host rock (Kurupung batholith granitoids). This oldest age of this mineralization could not be attributed to a contamination by common lead. The standard used for correcting the analyses is the uraninite Zambia standard aged of 540 Ma. The oldest age found for the uranium mineralization should be explained by a big difference between the standard age and this measured.

It should be interesting to restart these measures using a standard with an age similar of those of the mineralization.

The chemical calculated ages of the U mineralization, from electronic microprobe analyses of the same pitchblende, define an age ranges between 2.072 and 1.952 Ga.

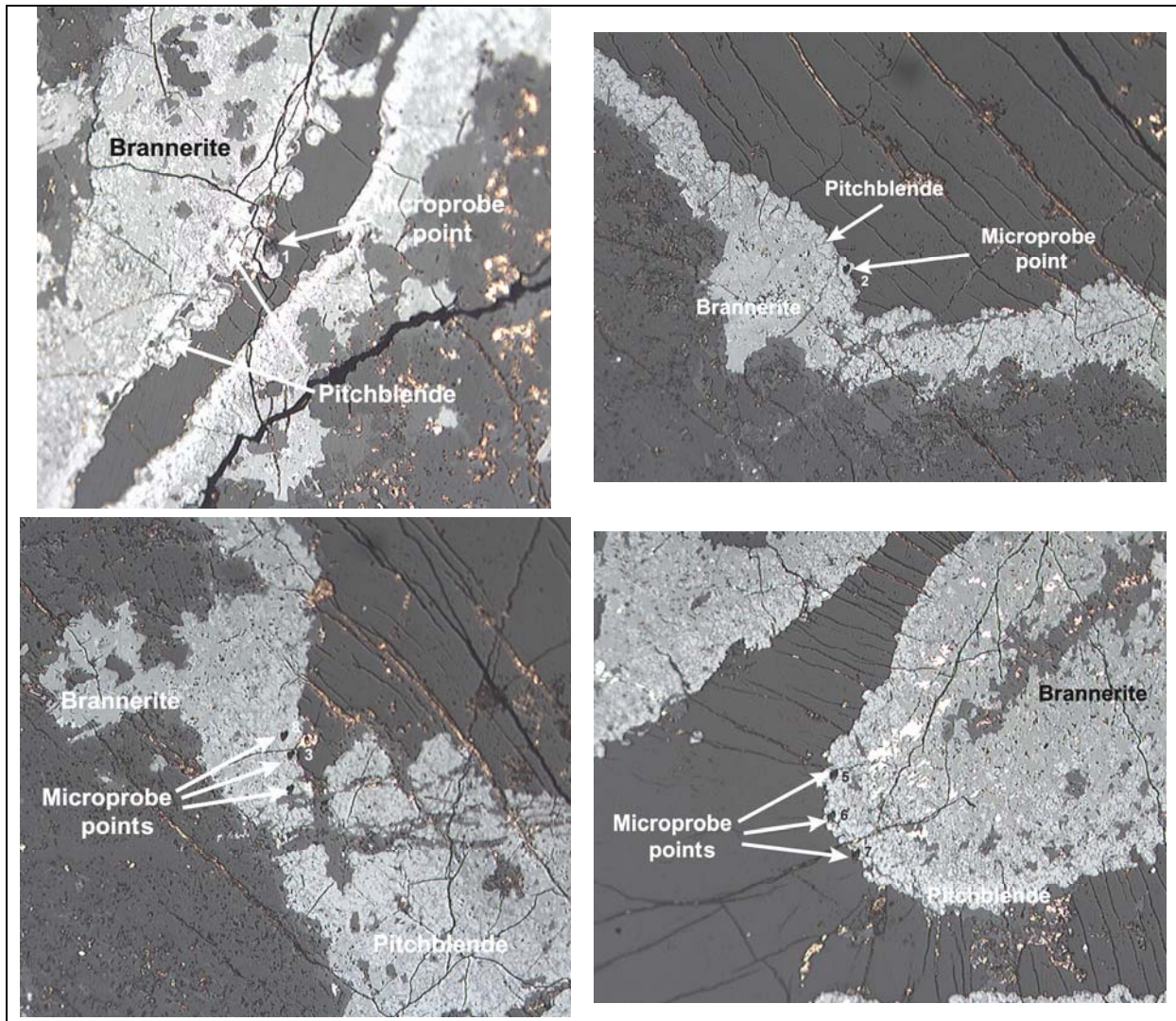


Figure III - 18. Pitchblende massive spherulitic aggregates photos of 8189 sample with ion microprobe analyses points (Polarized Reflected light)

Analyses points	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	\pm	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	\pm	Correlation error
1	5.659	0.030	0.3110	0.0016	0.971
2	7.019	0.036	0.3826	0.0019	0.987
3	6.567	0.025	0.3598	0.0013	0.974
4	6.643	0.032	0.3616	0.0017	0.992
5	5.447	0.016	0.3076	0.0009	0.975
6	4.097	0.043	0.2266	0.0023	0.976
7	5.579	0.045	0.3093	0.0025	0.995
8	6.063	0.039	0.3355	0.0021	0.996

Table III - 9. Data of the pitchblende analyses

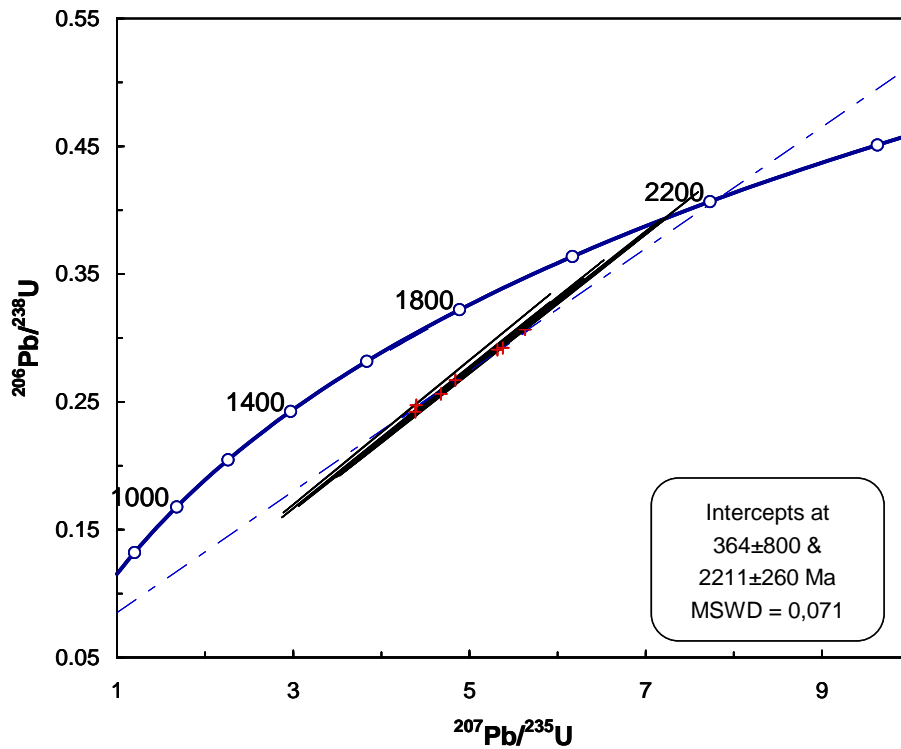


Figure III - 19. Concordia diagram $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ for pitchblende of an albitized rock of the Kurupung batholith complex (sample 8189)

These pitchblendes have been also analyzed with the ion microprobe IMS 3f for determine the REE contents (*Figure III - 19*). Their abundance is about a few hundreds of time those of chondrites with a very low spectra total fractionation.

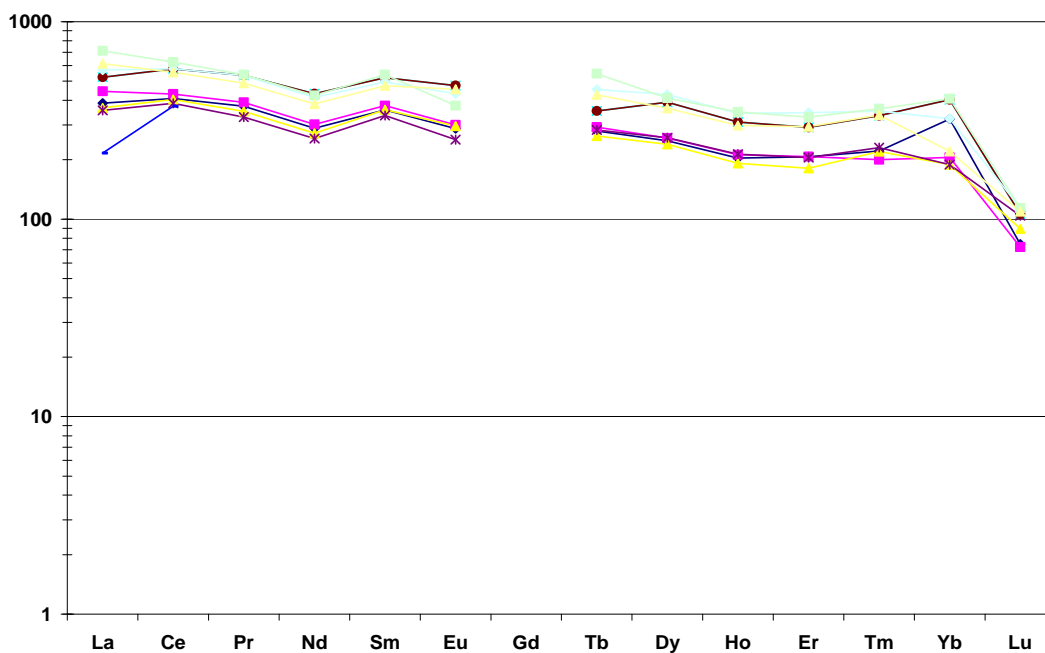


Figure III - 20. REE spectra of pitchblende for uranium mineralization of Kurupung batholith with Chondrites CI normalization.

6. Discussion

6.1. Geodynamic setting and magmatic fractionation

The Kurupung batholith construction results from emplacement of rocks ranging from monzogabbros to monzogranites. The high potassium and incompatible element enrichments of the less fractionated members (monzogabbros and monzonites) of the Kurupung batholith (*Table III - 1*) is characteristic of the highly potassic calc-alkaline magmatism. The strong quartz enrichment occurring with limited variation of the K-feldspar/plagioclase ratio is also characteristic of this type of magmatism. The continuity of the trend defined by the different plutonic units in the Q-P diagram is in favour of a continuous magmatic fractionation trend.

The high $\delta^{18}\text{O}$ whole rock values of the quartz-monzonites and monzogranites vary from 9.7 to 13.9 ‰ without clear correlation with the degree of fractionation of the plutonic rocks. The two samples having the highest $\delta^{18}\text{O}$ (11.3 and 13.9 ‰) have actually the highest ignition losses (5.5 and 6.3 wt %) which indicate significant clay alteration. The original $\delta^{18}\text{O}$ whole rock value for the fresh granites is thus close to 10 ‰. Thus, argilic alteration likely increased the $\delta^{18}\text{O}$ whole rock value. A $\delta^{18}\text{O}$ whole rock value of 10 ‰ is typical of high-K calcalkaline granites resulting from a mixing between crustal and mantle derived protoliths (*Taylor, 1978*).

The new age (2041 ± 29 Ma) determined on zircons separated from two plutonic units (a quartz-monzonite and a monzogranite of the batholith) allows to link the Kurupung batholith to the series of plutons emplaced within the Guyana shield after the subduction of an oceanic crust below the Guiana shield during the convergence of the West African Craton and in relation with the formation of pull-apart basins, during the Trans-Amazonian orogeny (*Gibbs and Barron, 1993*). According to Vanderhaeghe et al. (*1998*) the pull-apart basins control the emplacement of high-K calc-alkaline plutons and associated volcanic extrusions between 2.09 - 2.08 Ga. The Kurupung batholith likely emplaced during this context.

6.2. Possible uranium sources

The Kurupung batholith comprises high-K calc-alkaline granite which typically represents an important uranium source for many types of deposits (*Cuney and Friedrich, 1987*). The average uranium content of the Kurupung granitoids is 9 ppm (average on 32 samples of Kurupung batholith) which is 2 to 3 times higher than typical Clarke values for granite. The uranium mineralization is located in the most radioactive part of the plutonic complex which suggests that enclosing granitoids may represent a major source of uranium for the deposits. In these granites, the main U rich minerals are zircon, monazite.

Important volcanic emissions are typically associated with high-K calc-alkaline plutonic complexes which are generally emplaced at relatively shallow levels in the crust. They represent an additional uranium source especially if the proportion of phenocrysts is low (*George - Aniel and Leroy, 1988*). The strong mobility of zirconium together with uranium also suggests a volcanic source for both elements, as both Zr and U are easily mobilized from devitrified volcanic glasses (*Zielinski, 1981*)

6.3. P-T-X conditions of alteration

a. Temperature and pressure conditions

The albite - chlorite - calcite paragenesis suggests metamorphic conditions in the greenschist facies conditions. Consistently, a temperature between 210° and 280°C is calculated for chlorite formation using the geothermometer (defined by *Cathelineau and Nieva (1985)*, and *Cathelineau (1988)*: $T^{\circ} = -61.92 + 321.98 (\text{Al IV})$) and correlated with aluminium Tschermak substitution in chlorite.

Fluid inclusion microthermometry in quartz indicates homogenization temperatures between 300°C to 390°C. This temperature is in the temperature range $325 \pm 125^{\circ}\text{C}$ given by the literature for Lagoa Real (400 - 530°C, 1 to 3 kbar, Brazil; *Maruéjol, 1989*), Zheltorechensk (110° - 350°C Ukraine; *Maruéjol, 1989*), Chhuling Khola (250 - 400°C, Nepal; *Maruéjol, 1989*), Margeride massif and Mont Lozère massif (French Massif Central, France: 250 - 450°C, 0.3 to 1.5 kbar; *Cathelineau, 1986, 1987*), Saint Sylvestre massif (French Massif Central, France: $370^{\circ} \pm 25^{\circ}\text{C}$, 200 ± 50 bars; *El Jarray et al., 1994*) and for Tamazeght complex (Morocco: $\pm 300^{\circ}\text{C}$; *Salvi et al, 2000*), Valhalla (Australia: 340 - 380°C; *Polito et al., 2007*). So, despite few quartz crystals have been analyzed, they provided consistent results and, together with the chlorite thermometer, argue for an alteration temperature near 300°C.

b. Origin of the hydrothermal fluid

Using the fractionation factors of *Zheng (1993, 1999)*, at 300°C, the calculated $\delta^{18}\text{O}$ value for an aqueous fluid in equilibrium with albite and calcite, ranges between 2.8 and 5.3‰. This range is even extended considering uncertainty or the estimate temperature. Nevertheless, such values may correspond to either low $\delta^{18}\text{O}$ metamorphic water, or surface water of marine or continental origin, which would have undergone isotopic some exchange with surrounding crustal rocks on its pathway. Accordingly, no difference exists between albite from plutonic rocks and albite from albitized rocks, which probably highlights isotopic fluid rock system buffering by the host pluton.

The $\delta^{13}\text{C}$ compositions of calcite are between 0.0 and 1.1‰, which is the unambiguous signature of marine derived carbon (*Craig, 1957*). Also the Zr/Hf ratio increases (*Figure III - 11*) close to values encountered in sea water (*Bau, 1996*). The geodynamic context also favours the downward infiltration of seawater.

The absence of fluorine in the ore paragenesis suggests a marine origin for the fluid. Data on fluid inclusions are not consistent with the marine origin (salinity lower than 2 wt %); but as they have been obtained on quartz crystals of one sample, further work is then needed.

c. Chemical characteristics of the hydrothermal fluids

During the mineralization process the following minerals seem to precipitate synchronously: albite, uranium oxides, zircon and coeval with the latest stage of zircon deposition, calcite and quartz. The fluids responsible for this alteration process should become oversaturated with respect to Na, U,

and Zr and undersaturated in quartz. Carbonate precipitation occurring just after albitization and being synchronous of the late stage of hydrothermal zircon precipitation, the ligand can be CO_3^{2-} . In this case, the fluid is able to transport U, Zr and Na respectively as $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$, Zr(IV), and NaCO_3^- complexes.

A relatively basic pH is indicated by the stability of albite during alteration. U solubility strongly increases for a pH ranging between 8 to 10 (*Stumm and Morgan, 1970; Rimstidt, 1979*). Moreover, at such pH values, quartz solubility is also very important and may explain the quartz dissolution accompanying the mineralization process (*Stumm and Morgan, 1970; Rimstidt, 1979*).

6.4. Zr mobility in hydrothermal fluids

a. World occurrence

The zirconium mineralization in the Kurupung batholith is associated with sodium metasomatism and quartz dissolution and has occurred at temperatures near 300°C, pH from 8 to 10. The samples of the Kurupung batholith show a Zr mineralization with two generations of zircon (magmatic and hydrothermal zircon), without magmatic zircon dissolution or metamict zircon. It is noteworthy that Guya-10 sample, which has the highest calcite $\delta^{18}\text{O}$ value (10.9‰, *Table III - 6*), has also the highest albite $\delta^{18}\text{O}$ value (9.7‰) and the highest $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Cal-Ab}}$ (1.2‰). These variations might result from a slight decrease in temperature during fluid-rock interactions. In association with these characteristics, this sample has also the highest Zr and U values. This putative drop in temperature might have played a role in Zr mineralization.

The mobility of zirconium during hydrothermal processes has been already observed shown in a number of occurrences worldwide such as Lagoa Real (*Maruéjol, 1989*) and Itataia in Brazil (*Netto, 1983*), Zheltorechensk (Ukraine; *Maruéjol, 1989*), and Revsund (in the Björkråmyran fractured zone in Sweden North) (*Kullman, 1989*).

In Revsund granite (porphyritic granite), in Northern Sweden, the uranium and zirconium mineralization (zircon, metamict Zr-U-Si phase, uranium-titanates complex, few coffinite grains) is situated in metasomatized (Na metasomatism) and tectonically controlled zone, the Björkråmyran fractured zone. The discontinuous tectonic activities allow the cyclic precipitation of zirconium-rich albitites alternating with uranium rich albitites (*Kullman, 1989*). The uranium and zirconium rich albitites have been generated from a mixture of a locally generated uranium rich solutions and regionally occurring Na-Zr rich metasomatic solutions. (*Kullman, 1989*)

Hydrothermal occurrences of zircon and other zirconium minerals are classically associated to peralkaline and F-rich intrusions; such as in the peralkaline complexes of Nigeria (*Bowden, 1985 ; Kinnaird, 1985*), Arabic shield (*Jackson et al. 1985*), Elk massif (North-East of Poland; *Dziedzic, 1984*), Strange Lake (*Salvi et al., 2000*) and Thor Lake (*Smith et al. 1991*) both located in Canada.

In the Trans-Pecos magmatic province (Texas) (*Rubin et al., 1993*), the hydrothermal alteration affects igneous rocks as peralkaline rhyolites, trachytes, peraluminous rhyolites and metaluminous quartzic monzonite, and Zr was mobilized and crystallized as zircon with inclusions of fluorite

crystals. According to Rubin et al., (1993) the hydrothermal alteration occurs at temperatures of 165° to 215°C and the fluids derived from F- and Zr-rich peralkaline igneous suites.

Poços de Caldas occurrence (Minas Gerais, Brazil) is an occurrence where zirconiferous silicate complexes are formed by post-magmatic hydrothermal alteration in alkaline host rocks (*Guimarães, 1948*). The rhythmic layers attest of a precipitation due to alkaline hydrothermal fluids. Where, there is a silica deficit, baddeleyite (ZrO_2) precipitates; but if the silica content is higher, zircon ($ZrSiO_4$) and zirconolite precipitate.

Other zirconium mineralization linked at Zr mobility in hydrothermal systems do not associated with alkaline magmas or F-rich magmas; such as hydrothermal zircons of sulphured volcanogenic massifs deposits as Kuroko (Japan, *Kalogeropoulos, 1983*).

The different zirconium occurrences show sometimes a magmatic zircon dissolution but also a new-formation of zircon (hydrothermal zircons) in a temperatures range of 250 to 600°C (for example 250°C for Rasmussen (2005) in metasedimentary rocks (prehnite-pumpellyite), 350°C for Dempster et al., (2004) for greenschist facies slates (Scottish Highlands). Enhanced Zr mobility at low temperature between 200° and 500°C may be related to dissolution of metamict zircon by aqueous fluids (*Schmidt et al, 2006*).

b. Physicochemical characteristic

Zr (IV) is a hard acid (which is for *Pearson (1963)* a “nonpolarizable acid”). Hence, the electrostatic forces control Zr^{4+} complexation with other ligands in the following order of strength: $OH^- > F^- > PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > NO_3^- > Cl^- > ClO_4^-$ (*Pearson, 1963*).

In hydrothermal fluids, Zr is present as ZrO_2 and forms different complexes such as Zr^{4+} , $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_2^{2+}$, $Zr(OH)^{3+}$, $Zr(OH)_4^0$, $Zr(OH)^{5-}$, $Zr(OH)_6^{2-}$ (*Aja et al., 1995*), nevertheless, thermodynamic constants for these different species are not available in the literature.

In the pH range of the hydrothermal fluid proposed above ($8 < pH < 10$), Zr solubility at 25°C is 10^{-12} mol.L⁻¹ (*Baes and Masser, 1979*). Unfortunately, Zr solubility values for higher temperature, in the 250 - 600°C range of interest for this study, are not available in the literature.

When the hydrothermal fluid percolates through the Kurupung granitoids, quartz is dissolved. Dissolved silicium (hard anion, *Pearson (1963)*) will preferentially be associated with zirconium (hard cation, *Pearson (1963)*) to precipitate.

The simultaneous mobility of U and Zr implies the probable leaching of these two elements from an easily soluble source. U and Zr can be for example easily leached from the glassy matrix of acidic pyroclastic rocks rich in U and Zr as suggested above (*George - Aniel and Leroy 1988; Zielinski 1981*). Acidic high-K calc-alkaline volcanic glasses may represent a potential source for a simultaneous U and Zr leaching.

Albitization, quartz dissolution and Zr transport suggest that alkaline fluids are responsible for the metasomatic alteration and that the fluids had elevated Na^+/K^+ and Na^+/H^+ ratios. The stability of

albite during alteration indicated a basic pH. Alkaline pH (8 to 10) is also favourable for the U solubility (*Stumm and Morgan, 1970; Rimstidt, 1979*).

From the equation: $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{Na}^+ = \text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{K}^+$, the stability of K-Feldspars and albite are calculated for different pressure (*Figure III - 21*). The precipitation of albite is associated with an increase in temperature or for stable temperature with an increase in the Na^+ activity. The solubility of quartz rises with an increase in temperature (*Figure III - 22*).

Some uraninite crystals have been identified in pores of zircon (*see part 5.3*) indicating a genetic link between these two mineralizations. Moreover, a genetic link between Zr and calcite crystallization is suggested by the fact that the samples the most enriched in Zr are also carbonated. This correlation is consistent with the presence of zircon (in small quantity) in calcite veins. (*Figure III - 12f*).

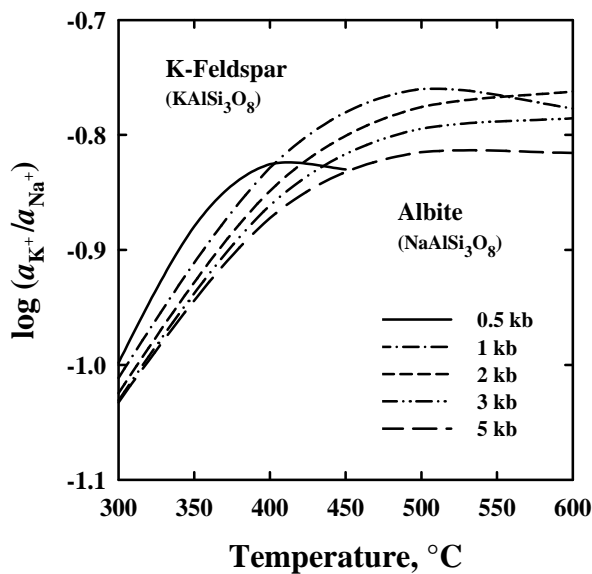


Figure III - 21. $\log (a_{\text{K}^+} / a_{\text{Na}^+})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from *Johnson et al., 1992; SUPCRT92*) (by Richard L.)

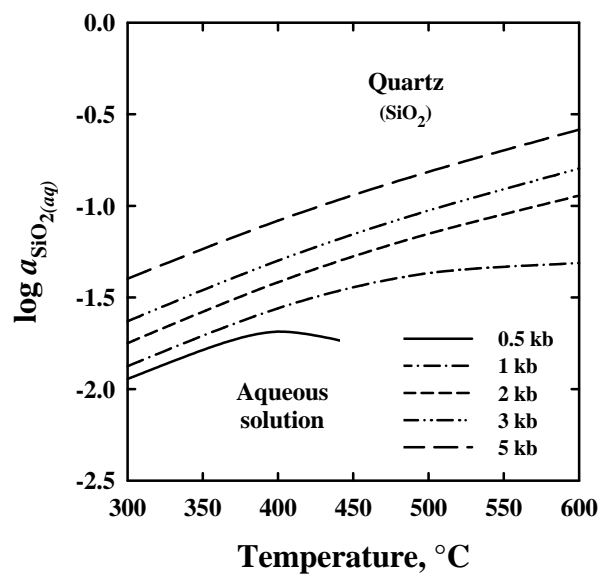


Figure III - 22. Diag 1. $\log (a_{\text{SiO}_2(\text{aq})})$ vs. T ($^{\circ}\text{C}$) (from *Johnson et al., 1992; SUPCRT92*) (by Richard L.)

6.5. Metallogenic model

The proposed hydrothermal fluid circulation model (*Figure III - 23*) begins with a downward percolation of metasomatic fluids with a marine origin and an alkaline pH (defined on the basis of its chemical and isotopic signature). These fluids percolate from the surface to the granitic pluton potentially guided by shear zones affecting the granite during its emplacement or shortly afterward. The temperature of the fluids increases as they descend into the crust to attain a temperature around 300°C . The heat necessary for establishing convection is derived from the intrusion itself, corroborated by the apparent synchronicity, within error, between zircon crystallization ages in both magmatic and hydrothermal events.

These hydrothermal fluids transport U and Zr leached from an easily soluble source that might correspond to volcanic glasses although a contribution from the monzogranites is possible for

uranium. Then, uranium and zirconium are transported as $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ and Zr(IV) complexes. When these fluids enter the Kurupung batholith guided by shear zones, albitization first developed by $\text{K}^+ - \text{Na}^+$ and $\text{Ca}^{2+} - 2 \text{Na}^+$ exchanges in the structure of feldspars, followed by dequartzification and new-crystallization of albite in the vugs and associated by the synchronous precipitation of hydrothermal zircon of Zr(U)SiO_4 and of U-minerals (uraninite, pitchblende, brannerite, Ti-U oxides). The carbonate precipitation and silicification of the rocks occur after.

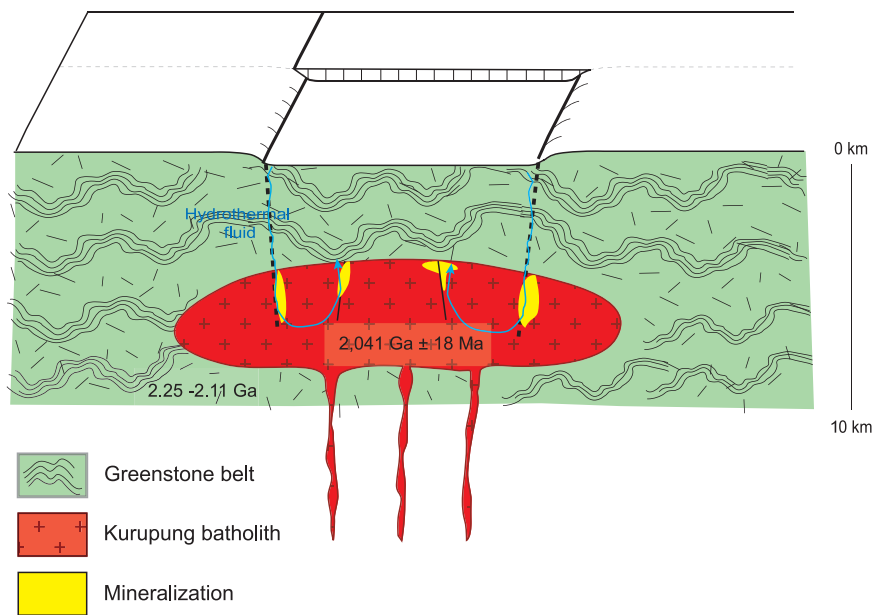


Figure III - 23. Hydrothermal fluid circulation model

7. Conclusion

The Kurupung batholith is characterized by extensive zones of sodium metasomatism associated with uranium and zirconium mineralization. The process starts with the isomorphic replacement of potassic feldspar and the anorthite constituent of plagioclase by albite, followed by a quartz dissolution associated with neoformation of albite crystals in vugs left by quartz leaching, and at last precipitation of quartz and calcite in veins or as cements. Isotopic signatures of minerals precipitated in veins and microthermometric characteristics of fluids inclusions trapped in these minerals indicate that the hydrothermal fluids responsible for these processes (sodic metasomatism and mineralizations) are alkaline fluids of a marine origin circulating at temperatures up to 300°C

This study opens the door for new perspectives and pinpoints gaps in our knowledge of these hydrothermal systems. In particular, the data presented in this paper does not allow for a precise determination of the conditions required for zirconium mobility associated with hydrothermal alteration although it has been demonstrated that the presence of alkali fluids play a role.

Our model speculates on a potential origin of U and Zr in glassy pyroclastic deposits but this does not provide any clue with regard to the origin of Na. In turn, the sinks for K and Si liberated during the hydrothermal alteration have not been identified.

Uranium and zirconium mineralization are associated with this hydrothermal alteration in the Kurupung batholith situated in Guyana. This mineralization defined a mineralization type developed in some conditions: Proterozoic age, granitoids and sodium metasomatism. These conditions are found over the entire Guiana Shield but also in the Brazilian Shield where some U ± Zr occurrences described such as in Lagoa Real.

During the Proterozoic, the Guiana Shield, Brazilian Shield and the West African Craton were connected. A question that remains is to specify the geographically extend of this mineralization type of Guianas into the Nord-East of Brazil until the West African Craton.

Acknowledgments

This work has been carried out with the financial support from AREVA. The authors would like to thank P. Bruneton for samples, thin sections and discussions.

References

- Aja S.U., Wood S.A. and Williams-Jones A.E. (1995).** The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals. *Applied Geochemistry*, 10: 603-620.
- Baes C.F. and Mesmer R.E. (1979)** The hydrolysis of cations. Wiley-interscience publication. 489 p.
- Bau M. (1996)** Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 123: 323-333.
- Boulvais P., Ruffet G., Cornichet J. and Mermet M. (2007)** Cretaceous albitization and dequartzification of Hercynian peraluminous granite in the Salvezines Massif (French Pyrénées). *Lithos* 93: 89-106.
- Bowden P. (1985)** The geochemistry and mineralization of alkaline ring complexes in Africa (a review). *Journal of African Earth Sciences*, 3: 17-39.
- Bruneton P. (1982)** Phénomènes d'albitisation et d'épisyénitisation. Minéralisations uranifères associées (Batholite de Kurupung – Guyana). Unpublished AREVA rapport.
- Cathelineau M. and Nieva D. (1985)** A chlorite solid solution geothermometer. The Los Azufres geothermal system (Mexico). *Contribution to Mineralogy and Petrology* 91: 235-244.
- Cathelineau M. (1986)** The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: Quartz dissolution and related subsolidus changes. *Journal of Petrology* 27 (4): 945-965.
- Cathelineau M. (1987)** U-Th-REE mobility during albitization and quartz dissolution in granitoids: evidence from south-est French Massif Central. *Bulletin de la société française de Minéralogie et de Cristallographie* 110: 249-259
- Cathelineau M. (1988)** Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. *Clay Minerals* 23: 471-485.
- Choubert B. (1974)** Le Précambrien des Guyanes. Bureau de Recherches Géologiques et Minières, *Memoir* 81.
- Craig H. (1957)** Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 12: 133-149.
- Cuney M. and Friedrich M. (1987)** Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids: Implications for uranium metallogenesis. *Bulletin Minéralogie*, 110: 235–247
- Debon F. and Le Fort P. (1983).** A chemical - mineralogical classification of common plutonic rocks and associations: *Earth Sciences*, 73: 135-149

- Debon F. and Le Fort P. (1988).** A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations : principles, method, applications: Bulletin de minéralogie, 111: 493-510
- Delor C., Lahondère D., Egal E., Lafon J.M., Cocherie A., Guerrot C., Rossi P., Trufert C., Theveniaut H., Phillips D., Avelar V.G. (2003)** Transamazonian crustal growth and reworking as revealed by the 1:500,000-scale geological map of French Guiana (2nd edition). Géologie de la France, 2-3-4: 5-57.
- Deloule E., Alexandrov P., Cheilletz A., Laumonier B. and Barbey P. (2002)** In situ U–Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France: the Canigou orthogneisses, International Journal of Earth Science (Geologisches Rundschau) 91: 398-405.
- Dempster T.J., Hay D.C. and Bluck B.J. (2004)** Zircon growth in slate. Geological Society of America, 32 (3): 221-224.
- Dziedzic A. (1984)** Elk syenite intrusion. Biuletyn Instytutu Geologicznego (Poland), 347: 39-47.
- El Jarray A., Boiron M.C. and Cathelineau M. (1994)** Percolation microfissurale de vapeurs aqueuses dans le granite de Pény (Massif de Saint Sylvestre, Massif Central) : relation avec la dissolution du quartz, Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris, t. 318, série II : 1095 - 1102.
- George - Aniel B. and Leroy J. (1988)** L'altération expérimentale d'un verre volcanique hyperalumineux et uranifère. Sur les conditions de libération de l'uranium en solution à partir des verres. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Serie II 306: 545-551.
- Gibbs A.K., Barron C.N. (1993)** Geology of the Guiana Shield. Oxford Monographs on Geology and Geophysics, vol.22. Clarendon Press, Oxford, 246 p.
- Guimarães D. (1948)** The Zr ore deposits of the Pocos de Caldas plateau, Brazil, and Zr geochemistry. Bol. Inst.Teen. Ind. Minas Gerais 6: 1-40.
- Hey M. H. (1954)** A new review of the chlorites. Mineralogical Magazine, 30: 277-292.
- Jackson N.J., Drysdall A.R. and Stoesser D.B. (1985).** Alkali granite related Nb-Zr-REE-U-Th mineralization in the Arabian Shield. In C. Halls, chairperson, High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis. Institution of Mining and Metallurgy, Cornwall, U.K.: 479-487.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992)** SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. Comput. Geosci., 18: 899-947.
- Kalogeropoulos S.I. (1983).** Chemistry, and the role of zirconium in the formation of the Tsunokakezawa no.1 orebody, Fukazawa mine, Japan. Mineralium Deposita, 18: 535-541.
- Kinnaid J.A. (1985).** Hydrothermal alteration and mineralization of the alkaline anorogenic ring complexes of Nigeria. Journal of African Earth Sciences, 3: 229-251.
- Kish L. and Cuney M. (1981)** Uraninite albite veins from the Mistamisk valley of the Labrador Trough, Québec. Mineralogical Magazine 44: 471-483.
- Kullman F. (1989).** A uranium - zirconium mineralization in Revsund granite at Björkramyran, Northern Sweden. Uranium Deposits in Magmatic and Metamorphic Rocks. Proceedings of a Technical Committee Meeting of Uranium Deposits in Magmatic and Metamorphic Rocks, IAEA Vienna: 45-56

Ledru P., Lasserre J.L., Manier E. and Mercier D. (1991) Révision de la lithologie du Paléoprotérozoïque du craton guyanais. Tectonique transcurrente et dynamique des bassins sédimentaires. Bulletin de la Société Géologique de France 162 (4): 627-636.

Le Maitre R.W., Bateman P., Dudek A., Keller J., Lameyre Le Bas M.J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Streckeisen A., Woolley A.R., and Zanettin B. (1989) A classification of igneous rocks and glossary of terms. Blackwell, Oxford.

Leroy, J. (1978) The Margnac and Fanay uranium deposits of the La Cruzille district (western Massif Central, France): Geologic and fluid inclusion studies. Economic Geology, 73: 1611-1634.

Maruéjols, P. (1989) Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement de Lagoa Real (Brésil) et exemples complémentaires de Xihuashan (SE Chine), Zheltorechensk (Ukraine) et Chhuling (Népal central). Thèse. UMR G2R CREGU. UHP, Nancy, pp. 428.

Milesi J.P., Egal E., Ledru P., Vernhet Y., Thiéblemont D., Cocherie A., Tegye M., Martel-Jantin B. and Lagny Ph. (1995) Les minéralisations du Nord de la Guyane française dans leur cadre géologique. Chronique de la Recherche Minière, Fr., 518: 5-58.

Montgomery C. and Hurley P.M. (1978) Total-rock U-Pb and Rb-Sr systematics in the Imacata series, Guyana Shield, Venezuela. Earth and Planetary Science Letters, 39: 281-290.

Netto A.M. (1983) Contributions à la minéralogy, à la pétrographie et à la métallogénie du gisement phospho-uranifère d'Itaitaia - Ceara - Brésil. Thèse. Université de Clermont II. 203 p.

Oesterlen M. and Vetter U. (1986) Petrographic-geochemical characteristics and genesis of an albitized uraniferous granite in northern Cameroon, Africa. Vein type uranium deposits, I.A.E.A. -TECDOC-361: 113-142.

Pearson R.G. (1963) Hard and Soft acids and bases. Journal of the American Chemical Society, 85 (22): 3533-3539

Polito P.A., Kyser T. K. and Stanley C. (2007) The Proterozoic, albitite-hosted, Valhalla uranium deposit, Queensland, Australia: a description of the alteration assemblage associated with uranium mineralisation in diamond drill hole V39. Mineralium deposita DOI 10.1007/s00126-007-0162-2

Porto da Silveira C.L., Schorscher H.D. and Miekeley N. (1991) The geochemistry of albitization and related uranium mineralization, Espinharas, Paraíba (PB), Brazil. Journal of Geochemical Exploration, 40: 329-347.

Rasmussen B. (2005) Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at ~ 250°C. Contribution to Mineralogy and Petrology, 150: 146-155.

Rickwood P.C. (1989) Boundary lines within petrologic diagrams which use oxides of major and minor elements. Lithos, 22: 247-263.

Rimstidt J.D. (1979) The kinetics of silica-water reactions. Doctoral Thesis, Pennsylvania State University, University Park, PA, 148 p.

Rogers and Adams, (1978) in Handboock of geochemistry. Wedepohl. II-5

Rubin J.N., Henry C.D. and Price J.G. (1993) The mobility of zirconium and other "immobile" elements during hydrothermal alteration. Chemical Geology, 110: 29-47.

Ruhmann F., Raynal M. and Lavoie S. (1986) Un exemple de métasomatisme alcalin albite-uranium dans le bassin des Monts Otish, Québec. *Canadian Journal of Earth Science*, 23: 1742-1752.

Salvi S., Fontain F., Monchoux P., Williams-Jones A.E. and Moine B. (2000) Hydrothermal mobilization of high field strength elements in alkaline igneous systems: Evidence from the Tamazeght complex (Morocco). *Economic Geology*, 95: 559-576

Schmidt C., Rickers K., Wirth R., Nasdala L. and Hancher J.M. (2006) Low-temperature Zr mobility: An in situ synchrotron-radiation XRF study of the effect of radiation damage in zircon on the element release in $H_2O + HCl \pm SiO_2$ fluids. *American Mineralogist*, 91: 1211-1215.

Smellie J.A.T. and Laurikko J. (1984) Skuppesavon, Northern Sweden: A Uranium Mineralisation Associated with Alkali Metasomatism. *Mineralium Deposita*, 19: 183-192.

Smirnov V.I. (1977) Ore deposits of the U.S.S.R. Vol I - III: London, Pitman Publishing, pp. 491.

Smith D.G.W., De St Jorre L., Reed L. and Long J.V.P. (1991) Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories (Canada). *The Canadian Mineralogist*, 29: 301-309.

Stacey J.C. and Kramers J.D. (1975) Approximation of terrestrial lead isotopes evolution by a two stage model. *Earth and Planetary Science Letters*, 26: 207-221.

Stumm W. and Morgan J.J. (1970) Aquatic geochemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-interscience publication, 583 p.

Swart P.K., Burns B.J. and Leder J.J. (1991) Fractionation of the stable isotopes of oxygen and carbon dioxide during the reaction of calcite with phosphoric acid as a function of temperature and technique. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 86: 89-96.

Taylor H.P. (1978) Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. *Earth Planet Sci Lett*, 38: 177-210

Teixeira W., Tassinari C.C.G., Cordani U.G. and Kawashita, K. (1989) A review of the geochronology of the Amazonian Craton: tectonic implications. *Precambrian Research* 42: 213-227.

Vanderhaeghe O., Ledru P., Thieblemont D., Egal E., Cocherie A., Tegye M. and Milesi J.P. (1998) Contrasting mechanism of crustal growth. Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guiana. *Precambrian Research* 92 (2): 165-194.

Wiedenbeck M., Alle P., Corfu F., Griffin W.L., Meier M., Oberli F., Von Quadt A., Roddick J.C. and Spiegel W. (1995) Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards Newsletter*, 19: 1-23.

Xu B-L. and Zheng Y-F. (1999) Experimental studies of oxygen and hydrogen isotope fractionations between precipitated brucite and water at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (13-14): 2009-2018.

Zheng Y-F. (1993) Calculation of oxygen isotope fractionation in anhydrous silicate minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (5): 1079-1091.

Zielinski R.A. (1981) Experimental leaching of volcanic glass: Implication for evaluation of glassy volcanic rocks as sources of uranium. In: Goodell PC, Waters AC (eds) Uranium in volcanic and volcanoclastic rocks. AAPG Studies in Geology : 1-12.

8. Données complémentaires

8.1. Datations U-Pb des zircons hydrothermaux

Les zircons hydrothermaux du batholite du Kurupung (*Figure III - 24*) ont été analysés à la microsonde ionique CAMECA IMS 1270 au CRPG (*informations analytiques dans la partie Méthodologie 3.2*) afin de dater les minéralisations. Lors de l'étude des minéralisations du batholite du Kurupung, il a été montré que les minéralisations uranifère et zirconifère sont synchrones. Dater les zircons hydrothermaux revient alors à dater les minéralisations.

L'analyse des zircons hydrothermaux s'est retrouvée infructueuse car ces zircons sont poreux et présentent soit une teneur en plomb ^{206}Pb trop faible ou nulle, et/ou en plomb trop élevée, soit une teneur en Zr trop faible. L'âge de la minéralisation n'a donc pas pu être déterminé à l'aide des zircons hydrothermaux. Cependant la présence de pechblende a permis une datation de la minéralisation. De plus, les uraninites étant de très petite taille (quelques μm) les datations U-Pb n'ont pas pu être faites sur ces minéraux.

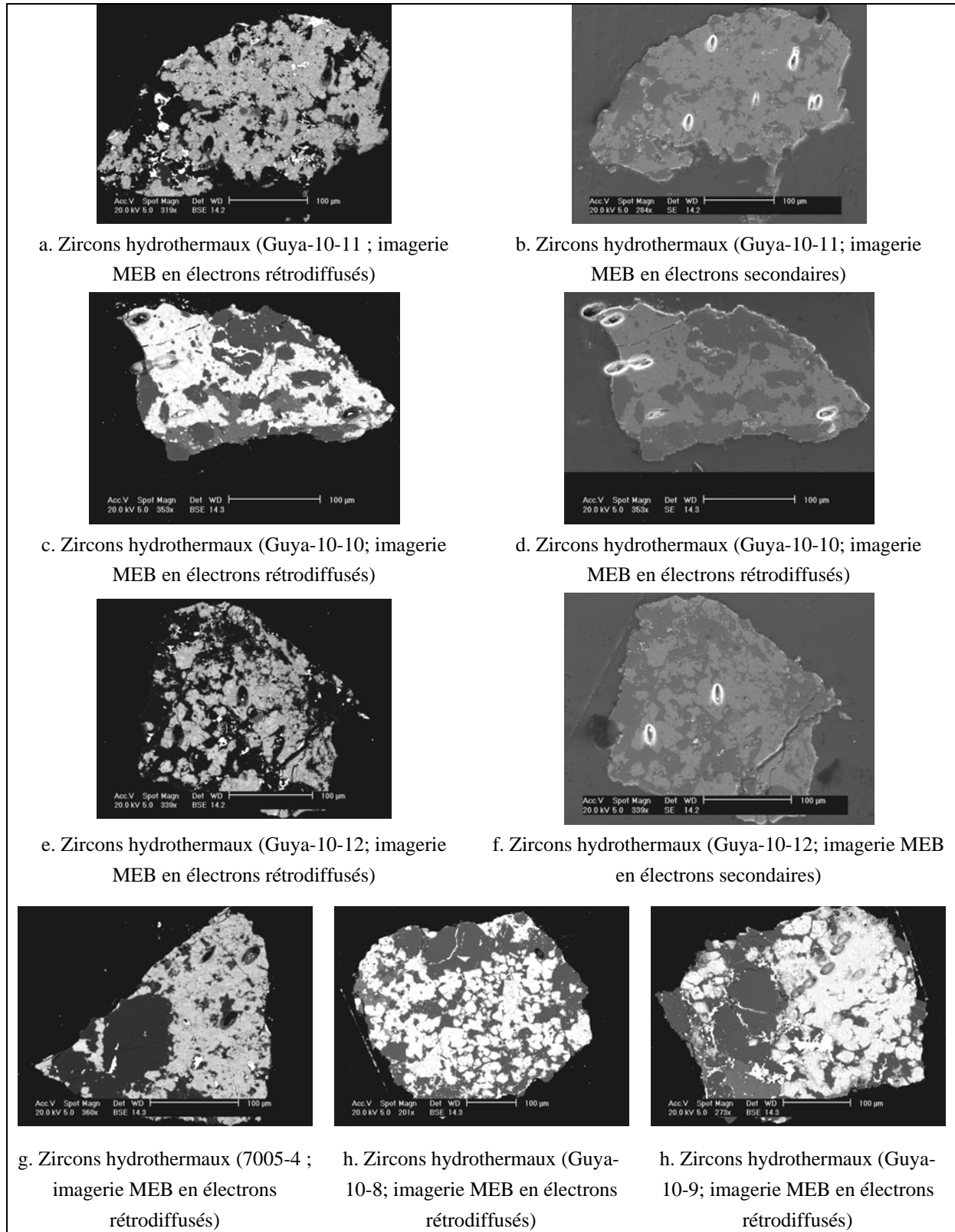


Figure III - 24. Points d'analyse faits à la sonde ionique CAMECA IMS 1270 sur les zircons hydrothermaux (échantillons Guya-10, Guya-11 et 7005-4)

QUATRIEME PARTIE :
Le gisement d'Espinharas

1. Introduction

Situé au Nord - Est du Brésil dans la province de Borborema (*Figure IV - 1*), le pluton de Rio Espinharas couvre une surface de 260 km². Il est principalement composé de syénogranite et de monzonite; mais aussi de diorite, monzodiorite, syénite riche en quartz et micro-syénogranite (*Campos et al., 2002*).

L'étude antérieure de Porto da Silveira et al. (1991) définit Espinharas comme étant un gisement où la minéralisation uranifère est associée à la métasomatose sodique et à l'épisyénitisation de gneiss à amphibole et de microgranites intrusifs. Ce gisement appartient à la famille des gisements à albitites épisyénites uranifères de petite taille (*définis en introduction*).

L'étude suivante consiste en une caractérisation pétrographique et minéralogique des échantillons d'Espinharas, qui ont été ramenés lors d'une mission terrain au Brésil (mars 2007). Cette étude se base ainsi sur 7 échantillons prélevés sur les carottes de deux sondages de forage (sondage EBH-57 et EBH-1) (*Figure IV - 2*). Le but de cette étude est de préciser les conditions et les mécanismes de la métasomatose (sodique) associée à une minéralisation uranifère dans le district d'Espinharas au Brésil.

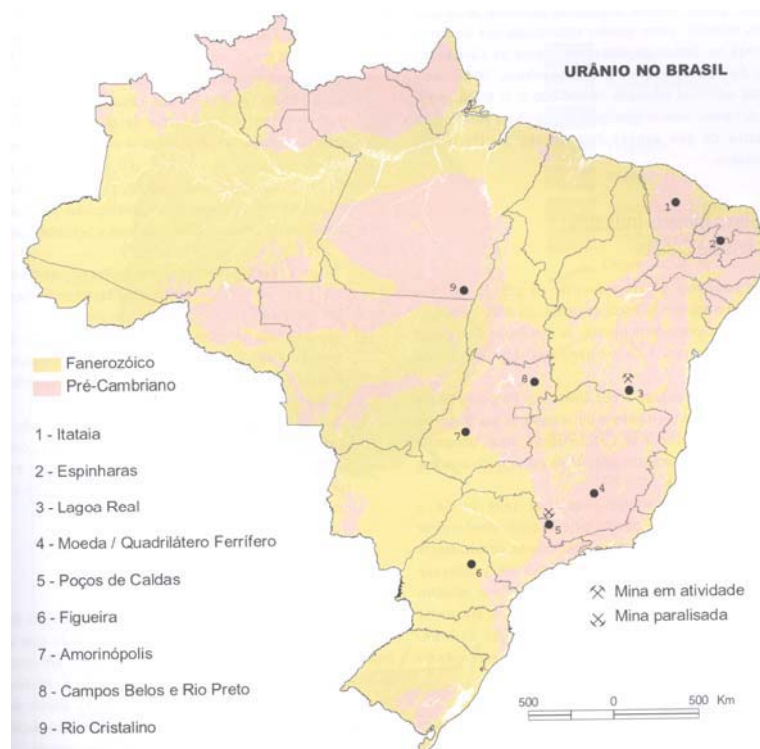


Figure IV - 1. Localisation du gisement d'Espinharas (*Bizzi et al., 2003*)

N° d'échantillon	Lieu de prélèvement	Nature de la roche et remarques
ESP-07-01	Sondage EBH-57 (68,0 - 68,25 m)	Albite
ESP-07-02	Sondage EBH-57 (128,10 - 128,25 m)	Granite albitisé à vacuoles déformées
ESP-07-03	Sondage EBH-57 (140,25 - 140,40 m)	Leucogranite pegmatitique albitisé, non déformé
ESP-07-04	Sondage EBH-57 (141,80 - 141,85 m)	Gneiss albitisé
ESP-07-05	Sondage EBH-1 (120 - 120,10 m)	Granite albitisé, calcique, à vacuoles ovoïdales
ESP-07-06	Sondage EBH-1 (122 - 122,05 m)	Granite albitisé, calcique, à vacuoles arrondies
ESP-07-07	Sondage EBH-1 (122,60 - 122,70 m)	Leucogranite albitisé très vacuolaire

Figure IV - 2. Nature et lieu de prélèvement des échantillons étudiés du site d'Espinharas

2. Pétrographie des granitoïdes d'Espinharas et impact de la métasomatose sodique

2.1. Pétrographie des granitoïdes d'Espinharas

Macroscopiquement, les échantillons d'Espinharas correspondent à des granites, des leucogranites et des gneiss à albite (*Figure IV - 2*). Ces échantillons, de couleur rouge - ocre, présentent des vacuoles (*Figure IV - 3*) qui sont de tailles inférieures à 1,5mm représentant environ 30 % de la roche.



Figure IV - 3. Echantillon ESP-07-03 : exemple d'échantillon présentant des vacuoles.

Microscopiquement, les échantillons d'Espinharas sont principalement composés de feldspaths (jusqu'à 50%, *Figure IV - 4a*) xénomorphes, de type orthose (macles Carlsbad), plagioclase et microcline. Les cristaux d'albite automorphes cristallisent sur le pourtour des minéraux de feldspath xénomorphes ou dans les cavités. La biotite chloritisée (*Figure IV - 4b*), est présente sous la forme de sections allongées sub-automorphes à xénomorphes de taille inférieure à 1 mm. Les minéraux accessoires sont représentés par le zircon, l'apatite, l'ilménite, la pyrite, l'hématite, l'oxyde de Ti (*Figure IV - 4d*), la magnétite (altérée et affectée localement par des fractures remplies par de la chlorite néoformée (*Figure IV - 4c*)) et des minéraux d'uranium (coffinite). La chlorite est sous forme de minéraux néoformés fibro-radiés cristallisant dans des cavités ou autour de la magnétite (*Figure IV - 4c*). La calcite et le quartz xénomorphes cristallisent dans les cavités (*Figure IV - 4e*).

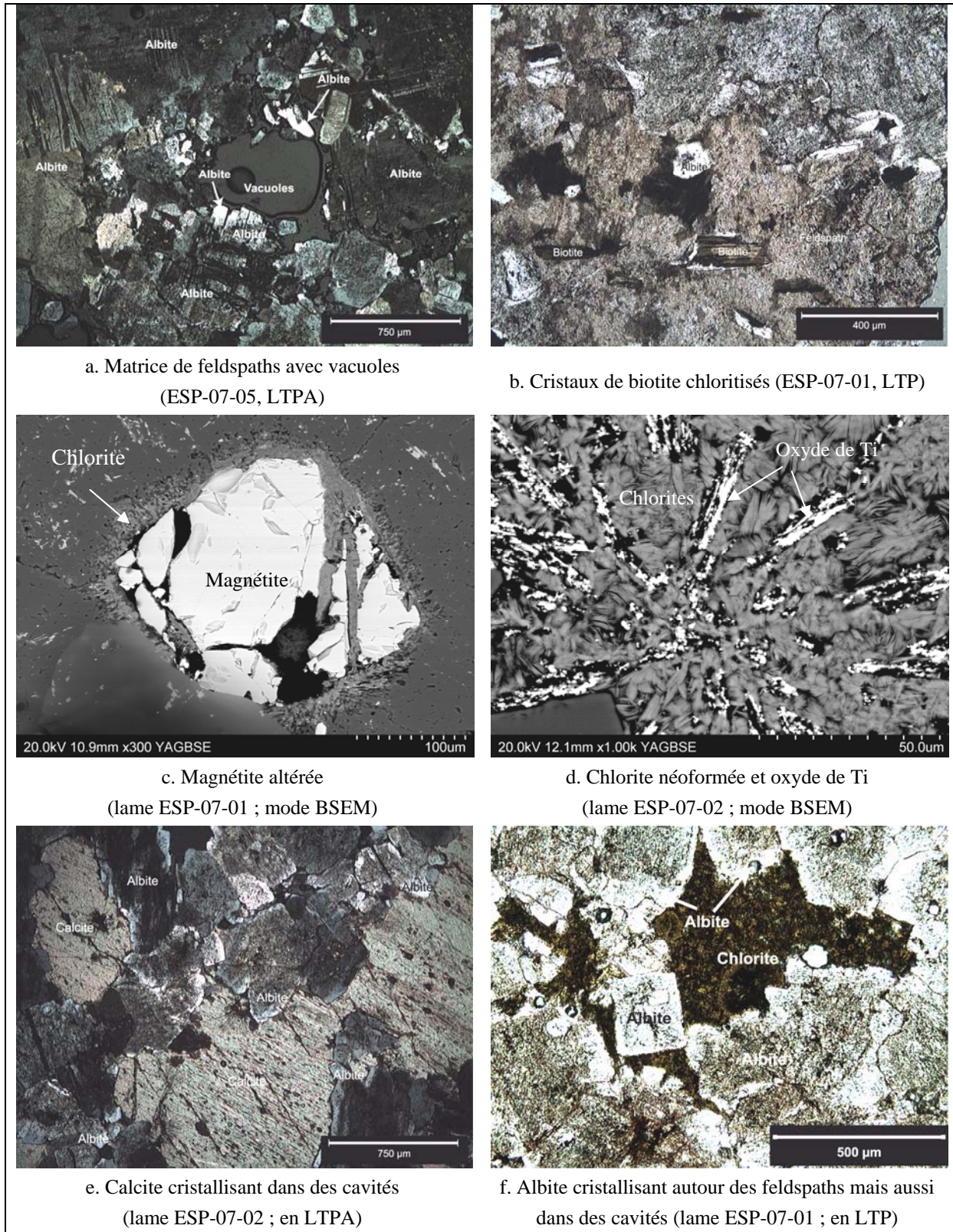


Figure IV - 4. Planche photo présentant différents minéraux constituant les granitoïdes d'Espinharas

2.2. Caractéristiques de la métasomatose sodique

La métasomatose sodique a été définie par Cathelineau (1986) comme étant d'une part la transformation chimique des feldspaths de type orthose (K) et plagioclase (Na - Ca) en albite par remplacement isomorphique du K^+ par Na^+ et Ca^{2+} par $2 Na^+$ respectivement.

Les différents feldspaths observés en lumière transmise polarisée et analysée (LTPA) ont les caractéristiques pétrographiques de l'orthose et des plagioclases. Cependant, l'analyse à la microsonde électronique SX 100 donne une composition d'albite pure pour ces feldspaths. La néocristallisation d'albite se traduit par la présence d'une couronne d'albite autour des feldspaths. Dans les vacuoles, la distribution centripète de cristaux d'albite et d'une association minérale à chlorite - calcite - quartz (*Figure IV - 4e et f*) atteste du remplissage progressif de ces cavités. La transformation des feldspaths en albite et les néocristallisations d'albite traduisent l'impact de la métasomatose sodique.

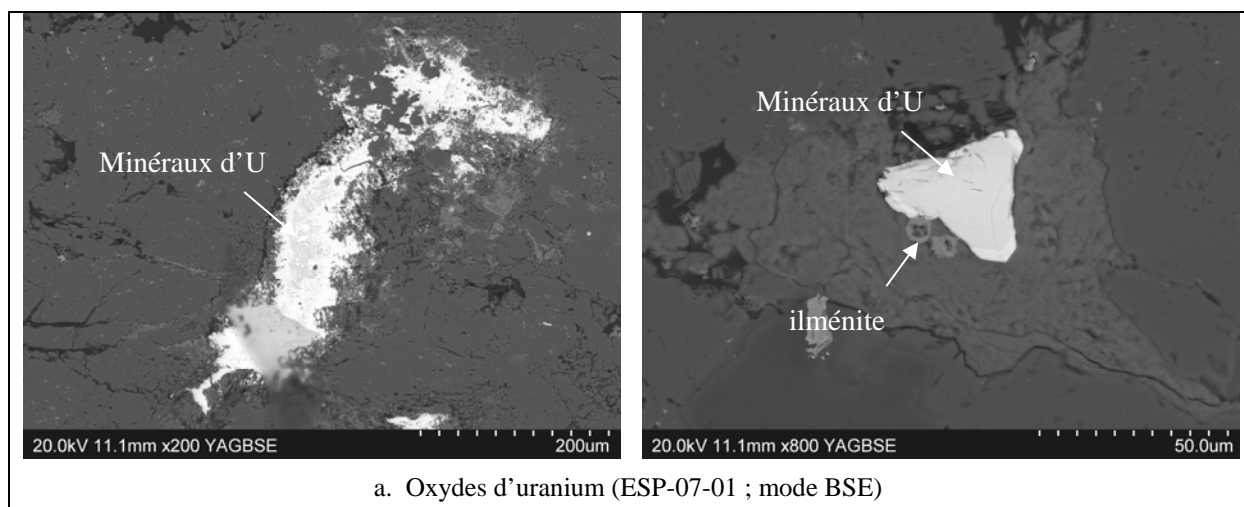
2.3. Minéralisation uranifère

La minéralisation uranifère est présente sous la forme d'oxyde et de silicate d'uranium de 50 μm environ :

- (i) les oxydes d'uranium sont xénomorphes et sont plus ou moins altérés (*Figure IV - 5a*) (uranothorite, oxydes d'uranium).
- (ii) les silicates d'uranium (coffinite) sont sous forme de fibres plus ou moins altérées.

Les minéraux d'uranium cristallisent soit :

- dans les cavités (*Figure IV - 5a et b*),
- autour des magnétites altérées (*Figure IV - 5b*),
- en association avec des cristaux de chlorite mais aussi d'ilménite dans les cavités (*Figure IV - 5c et d*).



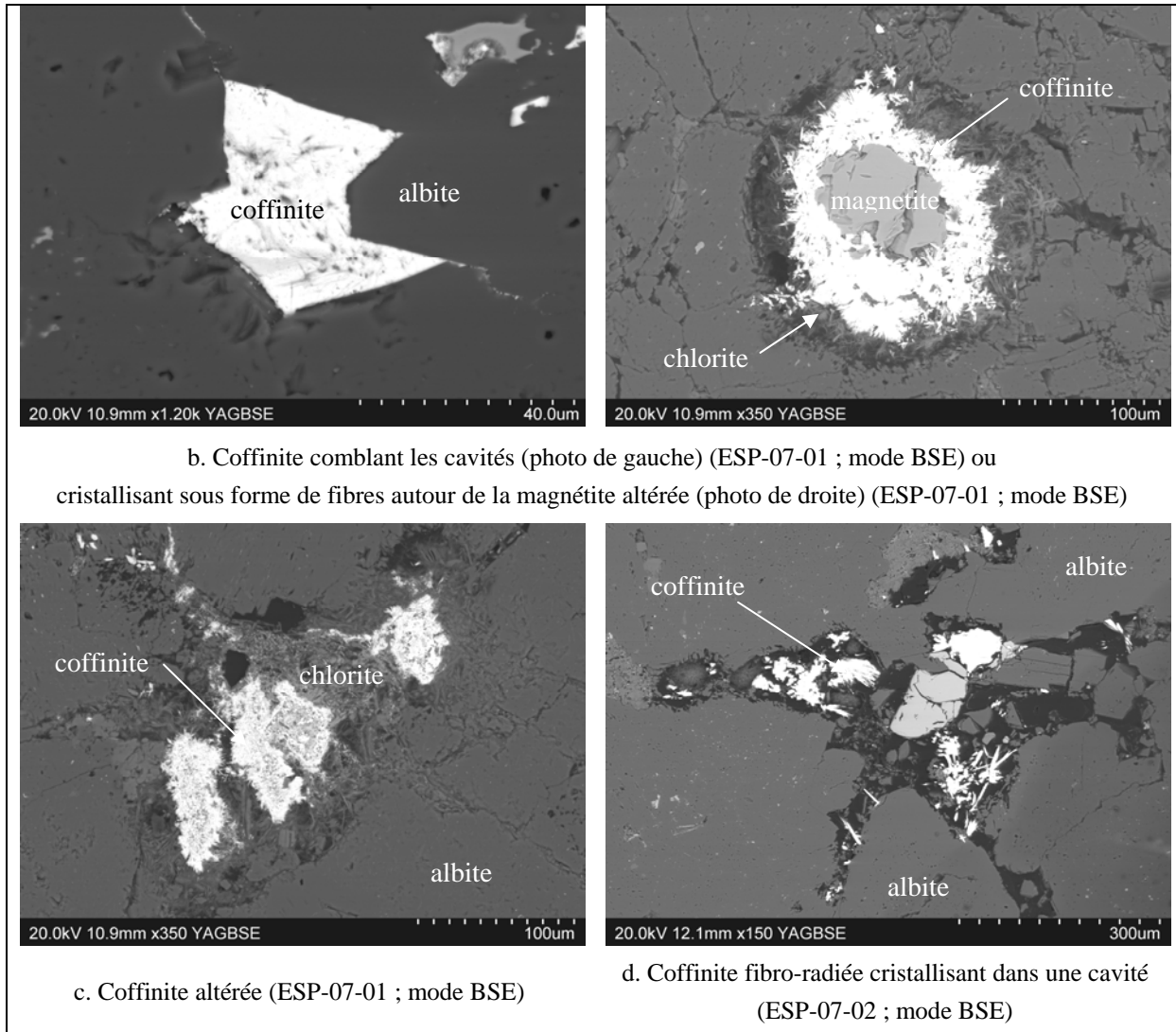


Figure IV - 5. Minéralisation uranifère

3. Conclusion

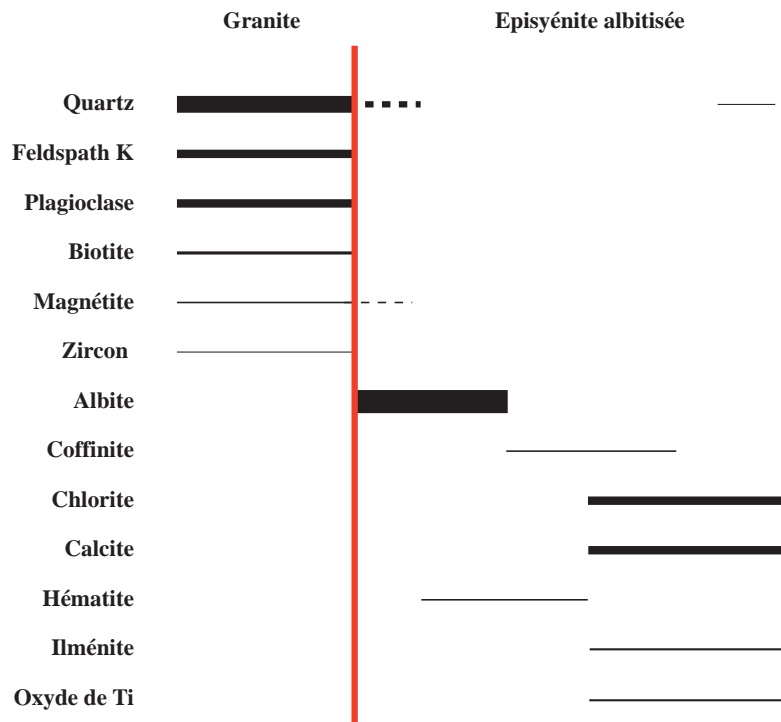
Dans le gisement d'Espinharas, la métasomatose sodique correspond à l'altération hydrothermale d'un granitoïde (granite, leucogranite, gneiss) en une albite. Cette transformation est l'association de deux évènements :

- une albitisation des feldspaths de type orthose et plagioclase par remplacement isomorphique du K^+ par Na^+ et Ca^{2+} par $2 Na^+$ respectivement ; associée à la dissolution du quartz (seul élément de la roche initiale absent dans la roche altérée).
- un remplissage primaire des cavités, laissées par la dissolution du quartz, par une cristallisation de cristaux d'albite pure, puis secondaire par de la chlorite, de la calcite et du quartz.

Le remplissage des vacuoles par de la chlorite, calcite ou du quartz, est précédé d'un évènement minéralisateur qui succède alors à la deuxième génération d'albite. Cette minéralisation est une

minéralisation uranifère dont les principaux minéraux sont la coffinite et quelques minéraux d'uranium (oxyde d'U, uranothorite...).

Le scénario paragenétique est alors le suivant :



References

Bizzi L.A., Schobbenhaus C., Vidotti R.M. and Gonçalves J.H. (2003) Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil : Texto, Mapas & SIG. Serviço Geológico do Brasil - CPRM. 673 p.

Campos T.F.C., Neiva A.M.R. and Nardi L.V.S. (2002) Geochemistry of the Rio Espinharas hybrid complex, northeastern Brazil. *Lithos*, 64: 131-153.

Porto da Silveira C.L., Schorscher H.D. and Miekeley N. (1991) The geochemistry of albitization and related uranium mineralization, Espinharas, Paraíba (PB), Brazil. *Journal of geochemical Exploration*, 40: 329-347.

*INTERPRETATIONS
ET DISCUSSIONS*

1. Mobilité du zirconium sur les exemples du batholite du Kurupung, du district de Kirovograd -Novoukrainsk et du site de Rio Espinharas.

1.1. Mobilité du zirconium dans le milieu naturel

Le Zr est associé à d'autres éléments pour former des minéraux tels que : le zircon (minéral principal de formule $ZrSiO_4$), la baddeleyite (ZrO_2) et la famille des zirconsilicates avec catapleiite ($Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$), gittinsite ($CaZrSi_2O_7$), keldyshite ($Na_2ZrSi_2O_7$), lovozerite [$(Na,Ca)_2(Zr,Ti)Si_6O_{13}(OH)_6$], elpidite ($Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$), vlasovite ($Na_2ZrSi_4O_{11}$), dalyite ($K_2ZrSi_6O_{15}$), armstrongite ($CaZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$), weloganite ($Sr_3Na_2Zr(CO_3)_6 \cdot 3H_2O$)...

La géochimie du Zr est dominée par son caractère lithophile et dépend de la présence de zircon dans le système. L'abondance du Zr varie de valeurs inférieures à 20 ppm dans les roches ultrabasiques, en passant par des valeurs intermédiaires de 100 à 500 ppm (pour les andésites et trachytes), jusqu'à des teneurs supérieures à 1000 ppm dans les granites peralcalins (Erlank *et al.*, 1978).

L'enrichissement en Zr est attribué à la nature peralcaline des magmas ou à leur richesse en éléments volatils, ce qui semble évident dans la corrélation entre la concentration en Zr et le coefficient agpaitique et/ou la peralcalinité (Bowden, 1966 et surtout dans les études expérimentales de Watson et Harrison (1983) Figure V - 1).

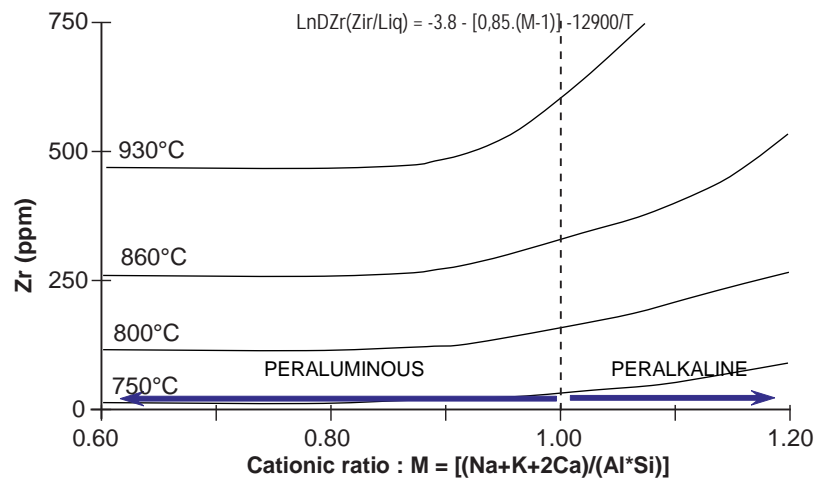


Figure V - 1. Diagramme présentant la solubilité du zircon dans les liquides silicatés (par Watson et Harrison, 1983)

Etant très réfractaire, le zirconium est généralement considéré comme étant insoluble dans les fluides crustaux et ainsi a été déterminé comme étant un remarquable indicateur durant l'évolution des systèmes géologiques à cause de son immobilité. L'absence de mobilité du Zr est démontrée y compris dans les systèmes hydrothermaux associés aux magmas alcalins ou aux magmas riches en F comme

dans l'exemple des zircons hydrothermaux dans les dépôts de sulfures massifs volcanogéniques de type Kuroko au Japon (*Kalogeropoulos, 1983*). Cependant des évidences pétrographiques suggèrent que le Zr peut être mobile dans un grand nombre de sites géologiques. En effet, dans le monde, des minéralisations zirconifères existent tels que le gisement de Poços de Caldas situé dans la province de Minas Gerais au Brésil et celui du granite de Revsund situé dans zone fracturée de Björkråmyran au Nord de la Suède.

Le gisement de Poços de Caldas au Brésil est décrit comme étant associé à la formation de complexes zirconifères par altération hydrothermale post-magmatique dans les roches alcalines hôtes (*Guimarães, 1948*). Les alternances rythmiques zirconifères attestent d'une précipitation à partir de fluides hydrothermaux alcalins. Lorsqu'il y a un déficit en silice, la baddeleyite (ZrO_2) précipite mais lorsque les teneurs en silice sont élevées, zircon ($ZrSiO_4$) et zirconolite précipitent. Dans le gisement du granite de Revsund en Suède, la minéralisation zirconifère est associée à une minéralisation uranifère et est située dans une zone fortement métasomatisée (métasomatose sodique) contrôlée tectoniquement (*Kullman, 1989*). Ces minéralisations associées à des albitites sont sous forme de zircon, phase à Zr - U - Si, oxyde de Ti-U et coffinite.

Dans le gisement uranifère de Rožná (Bohemian Massif, Czech Republic) la minéralisation zirconifère est sous forme d'uraninite, coffinite, mais aussi associée à des phases minérales à U-Ti-Si-Zr et en moindre importance à la brannérite et la montroseite (*Kribek et al., 2008*). Dans le gisement de la mine de Moonlight dans la caldeira de McDermitt (*Chemillac, 2004*) la minéralisation uranifère est associée à une minéralisation zirconifère dont les zircons hydrothermaux sont riches en U. Il a été démontré dans cet exemple que la mobilisation du Zr était associée au lessivage de verres volcaniques par des fluides (*Chemillac, 2004*).

L'importance et le rôle des processus hydrothermaux ont aussi été mis en évidence dans d'autres minéralisations de zirconium. Beaucoup d'occurrences, où zircon et minéraux zirconifères sont recensés, sont associées à des intrusions alcalines ou riches en fluor ; incluant ainsi les complexes alcalins du Nigeria (*Bowden, 1985 ; Kinnaird, 1985*), le bouclier Arabique (*Jackson et al. 1985*), le Massif Elk au Nord-Est de la Pologne (*Dziedzic, 1984*) et le lac Thor au Canada (*Smith et al. 1991*). Rubin et al. (1993) montrent que lors de l'altération hydrothermale ($165^\circ - 215^\circ C$) de roches ignées riches en F et le Zr (tels que les rhyolites peralcalines et trachytes) dans la province magmatique Trans-Pecos au Texas, le Zr est remobilisé et déposé sous la forme de zircon en inclusion dans les cristaux de fluorine. Pour Rubin et al., (1993), les systèmes associés à des minéralisations à zirconium sont quasiment mais non exclusivement riches en F et associés à des suites ignées alcalines et riches en F.

Quelques exemples montrent l'absence de mobilité du Zr dans les systèmes hydrothermaux associés aux magmas alcalins ou aux magmas riches en F tels que les zircons hydrothermaux dans les dépôts de sulfures massifs volcanogéniques de type Kuroko au Japon (*Kalogeropoulos, 1983*).

Les différentes occurrences zirconifères montrent une dissolution des zircons magmatiques mais aussi une cristallisation de nouveaux cristaux de zircon (zircon hydrothermal) ou de solution solide de zirconium à des températures basses et dans des conditions de pH alcalin (températures allant de 150 à

600°C maximum (Rubin *et al.* 1993, et les études expérimentales de Dempster *et al.* (2004) et de Rasmussen (2005) sur des grains de zircon de roches sédimentaires).

Dans le batholite du Kurupung (Guyana), la métasomatose sodique est associée à une minéralisation à Zr et U. L'uranium s'exprime sous forme de pechblende, uraninite, brannérite, oxydes de Ti-U, et le zirconium sous forme de zircons hydrothermaux présentant une teneur élevée en U (jusqu'à 8% pds de UO_2). Les autres gisements étudiés dans cette thèse, tels que celui du district de Novoukrainsk-Kirovograd en Ukraine, montrent eux-aussi une mobilité du zirconium associée à la métasomatose sodique et à une minéralisation uranifère, avec une néoformation de zircons hydrothermaux et de phase solide à Zr mais moins importante que dans le cas du batholite du Kurupung. Dans ces deux sites d'étude, les percolations de fluides conduisent à l'albitisation des granitoïdes encaissant la minéralisation uranifère et en grande partie contemporaine de cette « minéralisation zirconifère » (zircons hydrothermaux). Ce fluide hydrothermal est un fluide alcalin ayant une température minimale de 350°C et transportant de manière simultanée Zr et U.

La question qui se pose alors est la suivante : **comment le zirconium**, élément généralement très peu soluble dans les fluides crustaux et ainsi utilisé comme un indicateur durant l'évolution des systèmes géologiques en raison de son immobilité, **devient mobile et peut se retrouver ainsi associé à l'uranium dans certains gisements uranifères ?**

Afin de répondre à cette question, nous avons examiné les propriétés physico-chimiques (stabilité, solubilité, complexation) des phases minérales de Zr (oxydes et silicates) le plus souvent rencontrées. Cette partie est divisée en trois sous-parties. La première sous-partie est un bilan des connaissances actuelles sur les caractéristiques physico-chimiques du Zr et de ses composés solides par l'étude de systèmes binaires et ternaires dont les principaux composés sont Zr, ZrO_2 , SiO_2 et H_2O . La deuxième sous-partie est une étude comparative entre les deux phases solides que sont le zircon et la coffinite ; et la troisième sous-partie est une proposition de modèle de genèse de gisements à U-Zr appliquée aux cas des minéralisations du batholite du Kurupung au Guyana et de celles de Kirovograd-Novoukrainsk en Ukraine.

1.2. Bilan des connaissances actuelles sur les caractéristiques physico-chimiques du zirconium et de ses composés solides

Afin de pouvoir faire état des connaissances actuelles sur les caractéristiques physico-chimiques du zirconium, la synthèse proposée porte successivement sur les systèmes binaires **Zr - O_2** , **ZrO_2 - SiO_2** et **ZrO_2 - H_2O** , puis sur les systèmes ternaires **ZrO_2 - Na(F ou SO_4) - H_2O** et **ZrO_2 - SiO_2 - H_2O** .

a. Le système binaire Zr-O₂

• Propriétés physico-chimiques de l'élément Zr :

18^{ème} élément le plus abondant dans la croûte terrestre (*Hedrick, 1997*), l'élément chimique **Zr** a été découvert en Allemagne en 1789 par Martin Heinrich Klaproth lors de l'analyse d'un zircon (*Weeks and Leicester, 1968*). Cet élément chimique possède cinq isotopes : Zr⁹⁰, Zr⁹¹, Zr⁹², Zr⁹⁴, and Zr⁹⁶.

Trois formes allotropiques du zirconium métal sont connues : les formes α , ω et β .

- La forme α est stable à basse température (température ambiante) et est pratiquement hexagonale compacte avec pour paramètres de maille $a = 3,231 \text{ \AA}$ et $c = 5,148 \text{ \AA}$.

Cette phase a un maximum de solubilité limite de l'oxygène de 35 at. % O (soit 8,63 pds % O) à la température eutectique de 2243K (~1970,85°C). (*Abriata et al., 1986 ; Liang et al., 2001*)

- Avec une augmentation de la pression, cette phase se transforme en une autre structure hexagonale appelée phase ω dont la structure se caractérise par la présence de 3 atomes par unité cellulaire et un équilibre de phase décrit par la relation : $P(\text{GPa}) = 2,8 + 2,2 \times 10^{-3} \cdot T(\text{K})$ (*Zhang et al.*)

- La forme β est stable à haute température. Sa structure est cubique centrée avec un paramètre de maille $a = 3,610 \text{ \AA}$. Cette phase a un maximum de solubilité limite de 10,5 at. % O (soit 2,76 pds % O) à 2243K (~1970,85°C). (*Abriata et al. 1986 ; Liang et al., 2001*)

La transition entre les phases α et β a lieu à 1136 K (~ 863,85°C) et celle des phases β et ω à $T = 1028 - 15,5 \cdot P(\text{GPa})$, sous une pression située entre 5 et 16 GPa. La température de fusion du zirconium est de 1855°C, son coefficient de dilatation thermique se situe à $5,86 \cdot 10^{-6} \cdot \text{°C}^{-1}$ à 25°C et sa conductivité thermique est de 22W/mK à 300°C. (*SSLusJ Larstman et Kerze, 1955*).

Le zirconium métal ne se trouve pas sous forme native dans les roches mais le plus souvent associé à d'autres éléments dans les minéraux tels que le zircon et la baddeleyite.

• Propriétés physico-chimiques du composé solide ZrO₂

Le système Zr-O a été étudié pour les recherches sur l'oxydation des alliages zirconifères (matériau utilisé dans l'industrie nucléaire), ainsi que pour le développement d'électrolyte solide. Dans ce système, selon *Abriata et al. (1986)*, le seul oxyde stable est **ZrO₂**, lequel présente une structure monoclinique (α). Dans la littérature, les températures de 1478°K et 1443°K sont les deux valeurs acceptées pour la transformation de la structure α du ZrO₂ en une structure β . Le tableau présentant les différentes températures de transition de phase connues dans la littérature ainsi que les enthalpies et entropies de transformation pour le ZrO₂ se situe en Annexe (*Fig. 1*) et est issu de la publication de *Wang et al. (2004)*. Le système Zr-O a aussi été modélisé thermodynamiquement par *Korzhinskaya (1999)* qui présente dans les tableaux suivants les données thermodynamiques existant pour ZrO₂ et ZrSiO₄. (*Figure V - 2 et Figure V - 3*)

Malgré les données existantes sur le système Zr-O₂ les transitions de phase et leurs caractéristiques (entropies, enthalpies), la connaissance de ce système présente des lacunes. Ainsi

aucune donnée n'est disponible sur l'impact du pH sur la stabilité des phases du Zr. D'autres investigations sur ce système sont donc nécessaires afin de pouvoir le modéliser.

Table 6. Available thermodynamic data for ZrO_2 and $ZrSiO_4$

$-\Delta H_{298}^{\circ}$ kcal/mol	$-\Delta G_{298}^{\circ}$ kcal/mole	S_{298}° cal/(mole Grad)	C_{298}° cal/(mol. Grad)	a	b	c	T, interval (K)	Refer- ence
ZrO ₂								
-	-	-	13.39	16.64	1.80	-3.36	298- 1478	[4]
263.04	249.27	12.12	13.40	16.64	1.80	-3.36	298- 1478	[23]
262.978	-	12.04	13.37	68.329	9.081	- 13.438	298- 1445	[32]
262.3	248.505	12.04	13.41	90.70	4.388	-8.133	298- 1478	[27]

ZrSiO₄

-	459.02	-	-	-	-	-	-	[31]
-	-	-	23.55	31.48	3.92	8.08	298-1800	[4]
488.050	460.325	-	-	-	-	-	1300-1400	[20]
485.994	458.626	20.08	13.41	-	-	-	-	[27]
484.0	456.684	20.2	12.56	31.48	3.92	8.08	298-1800	[14]
475.7	448.4	20.2	12.56	31.48	3.92	8.08	298-1800	[23]
486.138	458.891	20.086	-	-	-	-	-	[32]

Figure V - 2. Données thermodynamiques pour ZrO_2 et $ZrSiO_4$ (Korzhinskaya, 1999)

Table 7. Free Gibbs energies of formation of minerals and particles in a solution (P=1kbar).

Minéral	Formula	mol.volume cal/bar	$-\Delta G_f^{\circ}$ kcal/mol			Reference
			400°C	500°C	600°C	
Bd	ZrO ₂	0.5055	232.177	227.699	223.251	[14]
Zrc	ZrSiO ₄	0.9383	426.944	417.709	408.886	Authors data
Q	SiO ₂	0.5423	188.334	184.047	179.808	[35]
	Zr(OH) ₄ [°]		304.407	288.429	276.856	Authors data
	Zr(OH) ₃ Cl [°]		283.560	271.431	259.492	Authors data
	Zr(OH) ₂ Cl ₂ [°]		259.560	248.113	237.316	Authors data
	Zr(OH)Cl ₃ [°]		235.548	225.042	214.620	Authors data
	ZrCl ₄ [°]		211.291	201.618	191.605	Authors data
	H ₄ SiO ₄ [°]		268.653	257.782	247.075	[35]
	HCl [°]		18.719	17.661	15.727	[7]
	H ₂ O		42.807	39.571	36.435	[5]

Figure V - 3. Energie libre de formation de Gibbs de différentes espèces chimiques dans une solution à une pression de 1 kbar (Korzhinskaya, 1999)

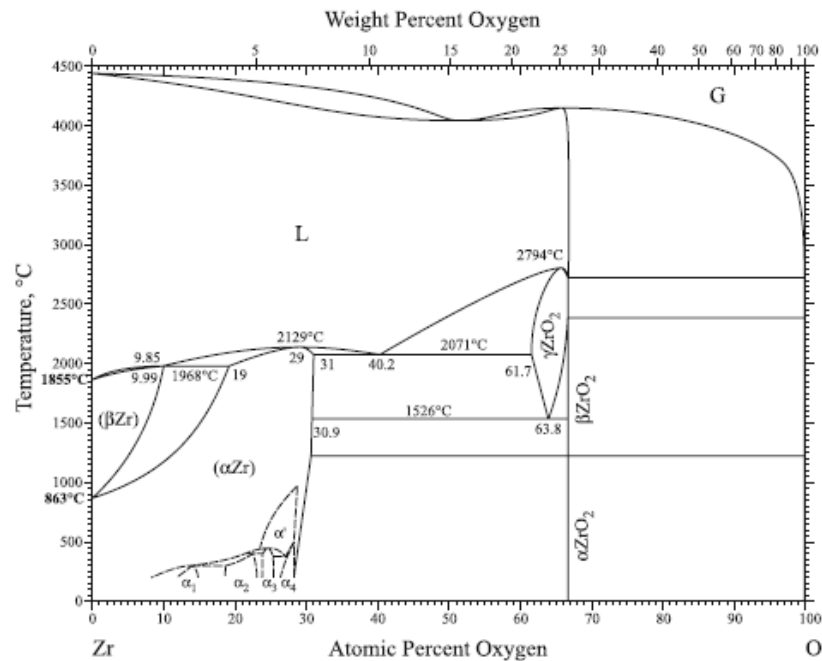


Figure V - 4. Diagramme de phase Zr-O₂ calculé à hautes températures par Whang *et al.* (2004) modifié par Okamoto (2007)

b. Le système binaire ZrO₂ - SiO₂ (cas du zircon, ZrSiO₄)

Le zircon est le principal minéral hôte du zirconium. Dans les années 1950, Geller et Lang (1949) ont montré que le zircon (ZrSiO₄) fond de façon incongruente à une température de 1775° ± 10°C (Geller et Lang, 1949), alors que son eutectique est 1975°C (94 mol % SiO₂). Ils ont ainsi obtenu sa dissociation en 2 oxydes (ZrO₂ et SiO₂) et ont ainsi montré que la réaction principale de formation du zircon est alors : $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2 = \text{ZrSiO}_4$. Pour Curtis et Sowman (1953), le zircon se décompose à une température de 1540°C mais est thermodynamiquement stable au dessus de 1727°C et que son énergie libre de dissociation est 0 à 1771 °C.

Pour Cocco et Shromek (1957), le point de fusion du zircon est de 1720° ± 20°C. Selon les données expérimentales de Buttermann et Foster (1967) sur le comportement à haute température du zircon, ce dernier se décompose en oxydes à 1676 °C et son eutectique est à 1687°C (Figure V - 5) ; données qui sont en accord avec les résultats de Toropov et Galakhov (1956).

Kamaev *et al.* (2005) proposent à l'aide de données expérimentales de déterminer les températures de décomposition du zircon, son point eutectique ainsi que sa composition eutectique ; le tout à partir d'échantillons préparés à partir d'oxydes de silice et de zirconium purs analytiquement. Ces expériences ont de plus été effectuées à une pression de 1 atmosphère d'argon. Ils ont ainsi déterminé que le chauffage donne en premier des phases solides issues de la décomposition du zircon à une température de 1674°C ± 7°C et que la transformation eutectique se fait à une température de 1688° ± 7°C avec 97 mol % SiO₂ dans le liquide eutectique (Figure V - 6).

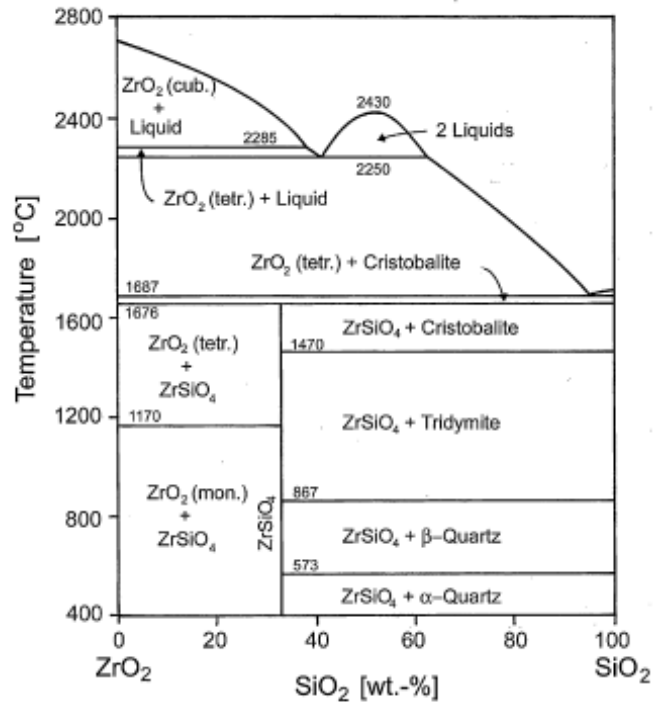


Figure V - 5. Le diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ pour des températures allant de 400° à 2800°C (d'après *Butterman et Foster, 1967*)

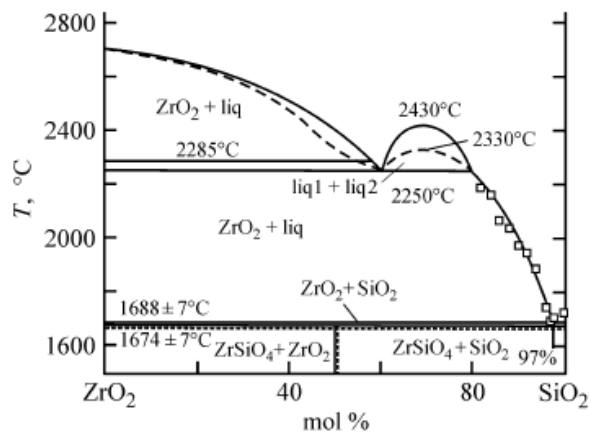


Figure V - 6. Le diagramme de phase $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ pour des températures supérieures à 1500°C (par *Kamaev et al. (2005)*)

Les données thermodynamiques existantes sur le système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ et plus précisément sur le ZrSiO_4 ont été résumées dans les tableaux des *Figure V - 2* et *Figure V - 3* par *Korzinskaya (1999)*.

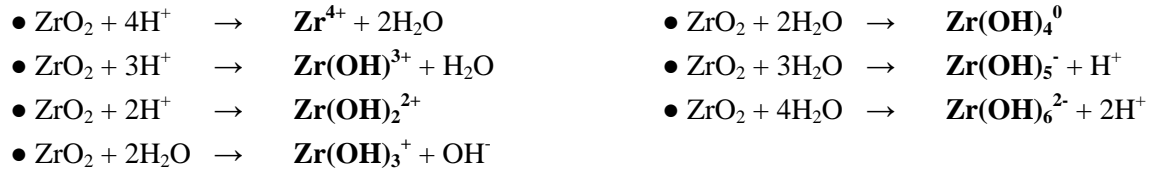
Pour ce système binaire, aucune modélisation thermodynamique ne donne les conditions de stabilité du ZrSiO_4 en fonction du pH.

c. Système binaire $\text{ZrO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

• Composés solides du Zr en présence de H_2O

En présence d'eau, le Zr forme des oxydes amorphes tels que $\text{Zr}(\text{OH})_4$ et des oxydes cristallisés $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n \geq 0$).

Les principales espèces hydrolysées du cation Zr^{4+} dans une solution aqueuse sont issues des réactions suivantes :



Selon le diagramme d'Aja et al. (1995) (Figure V - 7), l'espèce aqueuse stable dans un fluide basique (pH compris entre 6 et 9) serait le $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$. Le maximum de solubilité de cette espèce serait alors d'environ $10^{-3,5}$ mol/L.

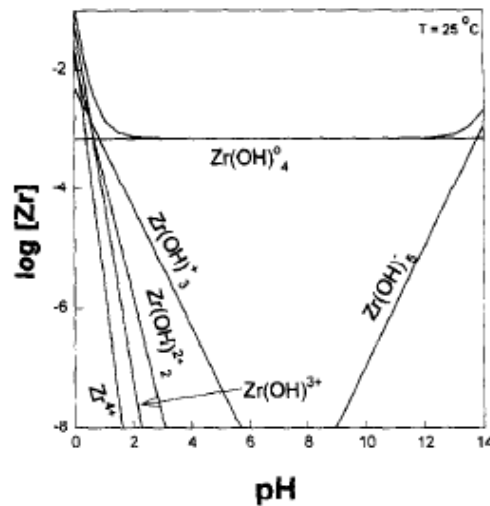


Figure V - 7. Distribution des produits d'hydrolyse dans une solution à l'équilibre avec la baddeleyite à 25°C (avec $\Delta G_{f,298}^\circ$ de baddeleyite de Robie et al. (1979)). Les complexes du Zr incluant Zr^{4+} sont $\text{Zr}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Zr}(\text{OH})_3^+$, $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ (aq), $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ and $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$; la contribution du $\text{Zr}(\text{OH})_6^{2-}$ dans la solubilité totale est négligeable dans ces conditions. (Aja et al. 1995)

Dans le diagramme de distribution des produits d'hydrolyse du Zr de Baes et Mesmer (1979) (Figure V - 8), le maximum de solubilité du zirconium à 25°C , à un pH autour de 5 est d'environ 10^{-12} mol/L. Pour un pH entre 6 et 9, Baes et Mesmer donnent des valeurs de solubilité du zirconium entre 10^{-12} et $10^{-8,5}$ mol/L.

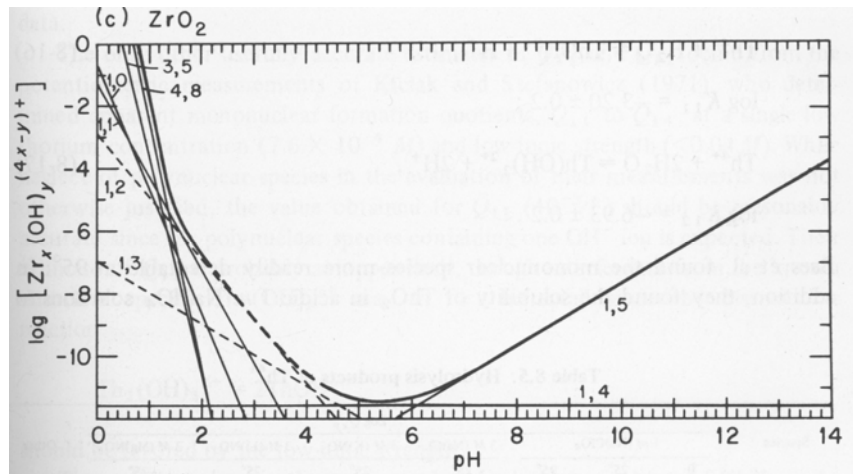
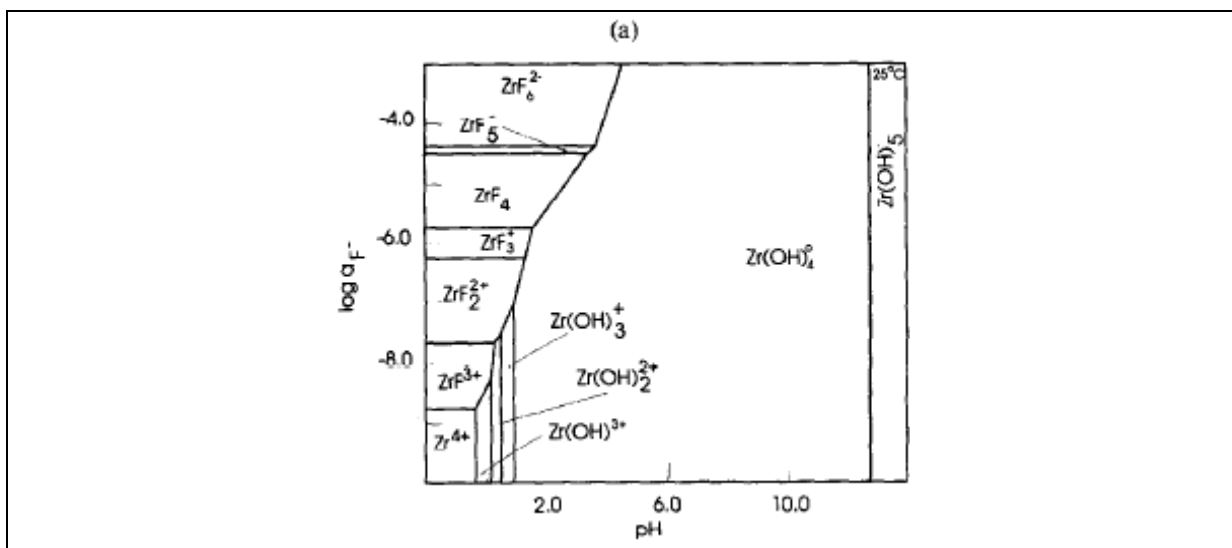


Figure V - 8. Diagramme de distribution des produits d'hydrolyse à $I = 1\text{m}$ et 25°C dans une solution saturée en ZrO_2 d'après *Baes et Masser (1979)*.

Ces deux diagrammes (*Figure V - 7* et *Figure V - 8*) montrent qu'il existe des désaccords très importants entre la modélisation (*Baes et Masser, 1979* : 10^{-12} et $10^{-8.5}$ mol/L à pH 6 à 9) et la thermodynamique (*Aja et al., 1995* : $10^{-3.5}$ mol/L à pH 6 à 9) dans le calcul de la solubilité du zirconium.

d. Systeme ternaire $\text{ZrO}_2 - \text{Na}(\text{F ou SO}_4) - \text{H}_2\text{O}$

Les diagrammes suivants (diagrammes de *Aja et al. (1995)*, *Figure V - 9*) présentent les champs de stabilité pour $\text{Zr}(\text{OH})_4^0$ en fonction du pH, et donnent ainsi des exemples de complexation possible entre Zr^{4+} les ligands inorganiques (OH^- , F^- et SO_4^{2-}) pour différentes températures (25° et 200°C), en fonction du pH de la solution aqueuse. *Aja (1995)* confirme que la stœchiométrie des espèces fluorées de Zr dépend du pH et de l'activité des anions fluorure dans le milieu. Ces diagrammes révèlent alors la complexité des phases qui peuvent se former dans le système chimique du zirconium en présence d'un fluide aqueux contenant des ligands inorganiques.



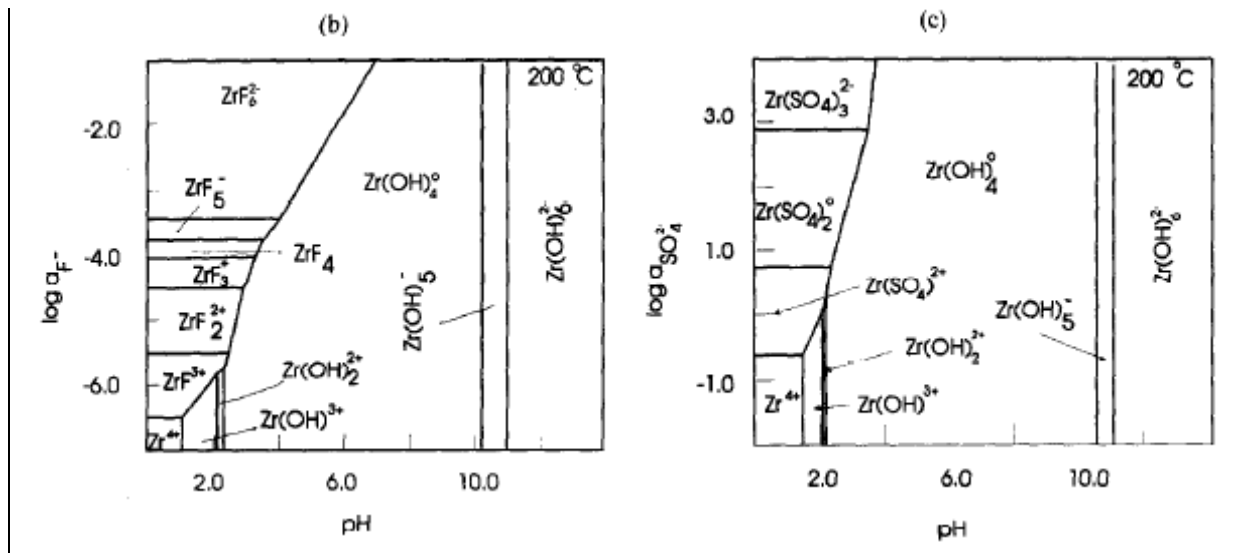


Figure V - 9. Diagrammes construits pour Zr^{4+} par Aja et al. (1995) présentant pour les figures a et b : Log (activité F⁻) vs. pH à des températures de 25°C (a) et 200°C (b); pour la figure c : Log (activité sulfate) vs. pH à 200°C. (Aja et al., 1995)

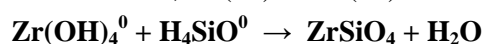
Dans notre d'étude (batholite du Kurupung et district de Novoukrainsk-Kirovograd), la métasomatose sodique est synchrone des minéralisations U et Zr. Le fluide hydrothermal a été déterminé comme étant alcalin riche en Zr et U. Dans ces gisements, les ligands ne sont pas le F⁻ ou SO₄²⁻ car aucune trace de ceux-ci n'a été trouvée lors des études pétrographiques, minéralogiques et géochimiques de ces gisements. Le dépôt de carbonates suit l'albitisation et de la minéralisation. Le ligand pourrait alors être CO₃²⁻.

e. Système ternaire ZrO₂ – SiO₂ – H₂O : cas du ZrSiO₄

Le Zr se présente dans la nature sous l'état d'oxydation quadrivalent. Le Zr(IV) est un cation dur car il présente une structure électronique 4d² 5s², qui se rapproche de celle d'un gaz parfait (Krypton) (Pearson, 1963 : Hard acid is a "nonpolarizable acid"). Ainsi, les forces électrostatiques, plutôt que les forces covalentes, dominent la complexation du Zr⁴⁺ avec d'autres ligands inorganiques tels que OH⁻ > F⁻ > PO₄³⁻ > C₂O₄²⁻ > SO₄²⁻ > CO₃²⁻ > NO₃⁻ > Cl⁻ > ClO₄⁻.

Le Si(IV) est un anion dur. Il s'associe donc préférentiellement avec un cation dur tel que Zr(IV) (Pearson, 1963). En solution, les principales espèces chimiques sont les suivantes : H₄SiO₄⁰, H₃SiO₄⁻, H₂SiO₄²⁻, HSiO₄³⁻, SiO₄⁴⁻. La solubilité de la silice augmente à partir d'un pH aux alentours de 9 à 25°C (Stumm et Morgan, 1970 ; Figure V - 10)

Lors qu'ils sont tous deux en solution, Zr(IV) et Si(IV) s'associent alors préférentiellement suivant la réaction :



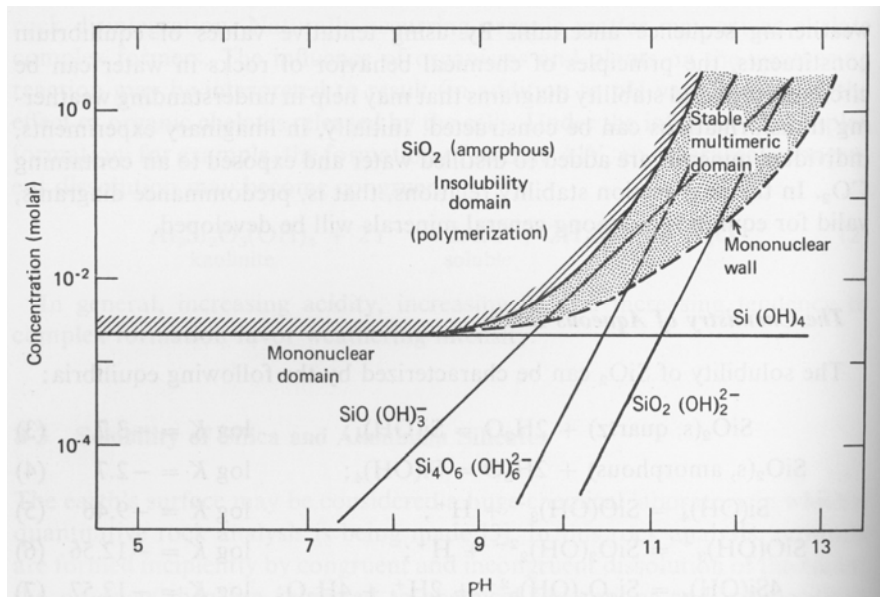


Figure V - 10. Diagramme des espèces en équilibre avec la silice amorphe à 25°C de Stumm et Morgan (1970).

1.3. Etude comparative du zircon et de la coffinite

Le batholite du Kurupung et les granites du complexe plutonique du district de Novoukrainsk-Kirovograd sont affectés par une métasomatose sodique synchrone des minéralisations U et Zr. Dans ces deux gisements, la minéralisation zirconifère est présente sous forme de zircon hydrothermal présentant jusqu'à 8% de UO₂. Ces zircons sont de formule structurale (Zr,U)SiO₄ et sont quadratiques comme la coffinite. Les zircons ont donc une structure comparable à celle de la coffinite USiO₄ et il est donc intéressant de comparer leurs conditions de formation.

La coffinite est un silicate d'uranium qui se forme dans une solution soit basique (pH compris entre 8 et 10), soit riche en silicate dissous (> 60 ppm), ou encore dans une solution réduite.

Le zirconium étant un élément insensible au phénomène d'oxydoréduction, seules les deux premières conditions (pH basique et solution riche en silicate dissous) peuvent être retenues.

1.4. Modèle et perspectives

Le modèle de la genèse des gisements à U-Zr élaboré sur la base de la synthèse des caractéristiques physicochimiques des composés du zirconium et des résultats de l'étude pétro-géochimique des gisements du batholite du Kurupung au Guyana et du district de Kirovograd - Novoukrainsk en Ukraine comprend les étapes suivantes :

- Dissolution d'uranium et de zirconium provenant d'une source dans les formations géologiques environnantes par une solution hydrothermale carbonatée oxydante et transport de ces deux éléments sous forme de complexes de carbonate d'U et Zr.

- Dépôt synchrone d'U et de Zr sous l'effet de deux paramètres externes : (i) la réduction du milieu réactionnel qui va permettre la précipitation de l'uranium et (ii) la présence de silice dissoute qui va permettre la précipitation de Zr sous forme de ZrSiO₄.

Ce modèle chimique devra être intégré dans un modèle synthétique prenant en compte toutes les paramètres géochimique, minéralogique et tectonique.

A la question, « Comment le Zr devient mobile dans un grand nombre de sites géologiques et se retrouve ainsi associé à l'uranium dans certains gisements uranifères ? », compte tenu des données limitées disponibles sur les propriétés physicochimiques du Zr et de ses composés, en particulier à haute température, seule une réponse partielle a pu être proposée. Ce modèle doit être testé par des mesures expérimentales telles que la détermination :

- de la solubilité de ZrO_2 et $ZrSiO_4$ dans H_2O et des solutions carbonatées jusqu'à $T = 350^\circ C$
- de la solubilité de UO_2 et $USiO_4$ dans H_2O et des solutions carbonatées jusqu'à $T = 350^\circ C$
- des conditions de formation de $Zr(U)SiO_4$ dans une solution de carbonate riche en silice dissoute et réduite.

References

- Abriata J.P., Garces J. and Versaci R. (1986).** Bull. Alloy Phase Diagrams, 7: 116-124.
- Aja S.U., Wood S.A. and Williams-Jones A.E. (1995)** The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals. Applied Geochemistry, 10: 603-620.
- Baes C.F. and Mesmer R.E. (1979)** The hydrolysis of cations. Wiley-interscience publication. 489 p.
- Bowden P. (1966)** Zr in younger granites of Northern Nigeria. Geochimica and Cosmochimica Acta, 30: 985.
- Bowden P. (1985).** The geochemistry and mineralization of alkaline ring complexes in Africa (a review). Journal of African Earth Sciences, 3: 17-39.
- Butterman W.C. and Foster W.R. (1967)** Zircon stability and the ZrO_2 - SiO_2 phase diagram. The American Mineralogist, 52: 880-885.
- Chemillac R. (2004)** Caractéristiques géochimiques originelles et transferts de matière lors de l'altération des roches volcaniques acides associées aux minéralisations uranifères. Thèse de UHP, Nancy, 488 p.
- Cocco A. and Shromek N. (1957)** Stability of $ZrSiO_4$ at high temperatures. Ceramica (Milan), 12: 45-48.
- Curtis C.E. and Sowman H.G. (1953)** Investigation of the thermal dissociation, reassociation, and synthesis of zircon. Journal of the American Ceramic Society, 36: 190-198.
- Dempster T.J., Hay D.C. and Bluck B.J. (2004)** Zircon growth in slate. Geological Society of America, 32 (3): 221-224.
- Dziedzic A. (1984)** Elk syenite intrusion. Biuletyn Instytutu Geologicznego (Poland), 347: 39-47.
- Erlank A.J., Smith A.S., Marchant J.W., Cardoso M.P. and Ahrens L.H. (1978)** Zr. In Handbook of Geochemistry (ed. K.H. Wedepohl), Vol H-4, Sect. 40. Springer, New York.
- Geller R.F. and Lang S.M. (1949)** System SiO_2 - ZrO_2 . Journal of the American Ceramic Society, 32: 157.
- Guimarães D. (1948)** The zirconium ore deposits of the Poços de Caldas plateau, Brazil, and zirconium geochemistry. Instituto de Tecnologia Industria, Minas Gerais, Bol. 6: 45-79.
- Hedrick J.B. (1997)** Zirconium. US geological Survey - Minerals information.
- Jackson N.J., Drysdall A.R. and Stoesser D.B. (1985)** Alkali granite related Nb-Zr-REE-U-Th mineralization in the Arabian Shield. In C. Halls, chairperson, High heat production (HHP) granites, hydrothermal circulation and ore genesis. Institution of Mining and Metallurgy, Cornwall, U.K.: 479-487.
- Kalogeropoulos S.I. (1983)** Chemistry, and the role of zirconium in the formation of the Tsunokakezawa no.1 orebody, Fukazawa mine, Japan. Mineralium Deposita, 18: 535-541.
- Kamaev D.N., Archugov S.A. and Mikhailov G.G. (2005)** Study and thermodynamic analysis of ZrO_2 - SiO_2 system. Russian journal of applied chemistry, 78 (2): 200-203.

- Kinnaid J.A. (1985)** Hydrothermal alteration and mineralization of the alkaline anorogenic ring complexes of Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, 3: 229-251.
- Kribeck B., Žák K., Dobeš P., Leichmann J., Pudilová M., René M., Scharm B., Scharmová M., Hájek A., Holeczy D., Hein U.F. and Lehmann B. (2008)** The Rožná uranium deposit (Bohemian Massif, Czech Republic): shear zone-hosted, late Variscan and post-Variscan hydrothermal mineralization. *Mineralium Deposita* DOI 10.1007/s00126-008-0188-0
- Korzhinskaya V.S. (1999)** Solubility of baddeleyite (ZrO₂) and zircon (ZrSiO₄) in aqueous hydrochloric solutions at elevated T and P parameters. *Experiment in geosciences*, 8 (1): 9-18
- Kullman F. (1989)** A uranium - zirconium mineralization in Revsund granite at Björkramyran, Northern Sweden. *Uranium Deposits in Magmatic and Metamorphic Rocks. Proceedings of a Technical Committee Meeting of Uranium Deposits in Magmatic and Metamorphic Rocks, IAEA Vienna*: 45-56
- Liang P., Dupin N., Pries S.G., Seifert H.J., Ansara I., Lukas H.L. and Aldinger F. (2001)** Thermodynamic assessment of the Zr-O binary system. *Zeitschrift für Metallkunde*, 92 (7): 747-756.
- Okamoto H. (2007)** O-Zr (Oxygen-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, Vol. 28 (5): 498.
- Pearson R.G. (1963)** Hard and Soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85 (22): 3533-3539
- Rasmussen B. (2005)** Zircon growth in very low grade metasedimentary rocks: evidence for zirconium mobility at ~250°C. *Contribution to Mineralogy and Petrology* 150: 146-155.
- Rubin J.N., Henry C.D. and Price J.G. (1993)** The mobility of zirconium and other “immobile” elements during hydrothermal alteration. *Chemical Geology* 110: 29-47.
- Smith D.G.W., De St Jorre L., Reed L. and Long J.V.P. (1991)** Zonally metamictized and other zircons from Thor Lake, Northwest Territories (Canada). *The Canadian Mineralogist*, 29: 301-309.
- Stumm W. and Morgan J.J. (1970)** Aquatic geochemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-interscience publication, 583 p.
- SSLusJ Larstman and Kerze (1955)** Metallurgy of zirconium, Mc Graw-Hill book company.
- Toropov N.A. and Galakhov F.Y. (1956)** Liquation in the system ZrO₂-SiO₂. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Old. Khim. Nauk.*, 2: 153-156.
- Wang C., Zinkevich M. and Aldinger F. (2004)** On the thermodynamic modeling of the Zr-O system. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 28 : 281-292.
- Watson E.B.Y and Harrison T..M. (1983)** Zircon saturation revisited: temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth Planet. Sci. Letters*, 64: 295-304
- Weeks M.E. and Leicester H.M. (1968)** Discovery of the elements: Easton, Pennsylvania. *Journal of Chemical Education*, 7th ed., 896 p.
- Zhang J., Zhao Y., Pantea C., Qian J., Daemen L.L., Rigg. P.A., Hixson R.S., Greeff C.W., Gray III G.T., Yang Y., Wang L., Wang Y., Uchida T., (2005)** Experimental constraints on the phase diagram of elemental zirconium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 66: 1213-1219.

2. Modèle métallogénique de genèse des minéralisations uranifères et zirconifères associées à la métasomatose sodique

2.1. 2.0 Ga : un épisode clef de l'évolution crustale et de la genèse de gisement d'uranium à l'échelle de la Terre

Les plutons du batholite du Kurupung et du district de Kirovograd - Novoukrainsk sont tous deux datés du Paléoprotérozoïque. Les granites du batholite du Kurupung sont datés à 2041 ± 29 Ma, âge qui a été déterminé par analyses in-situ par SIMS des isotopes U-Pb sur les zircons magmatiques des granites du pluton au cours de ce travail. Un âge de 2042 ± 31 Ma pour le granite de Kirovograd (Emetz *et al.*, 2007) et un de 2047 ± 19 Ma pour le granite de Novoukrainsk ont été déterminés par la même méthode.

Le gisement de Timdrart situé Sud du Maroc dans le craton ouest africain présente lui aussi les mêmes caractéristiques : une métasomatose sodique associée à une minéralisation uranifère et aussi un âge Paléoprotérozoïque (éburnéen, 2.1 Ga).

Le gisement de Lagoa Real situé dans le craton brésilien montre lui aussi la formation d'albitites à uranium et zirconium dans les mêmes conditions définies au préalable pour les gisements du Guyana et d'Ukraine. Ce gisement est cependant un peu plus jeune avec un âge Protérozoïque de 1904 ± 44 Ma (Chaves *et al.*, 2007) qui est discuté.

Les gisements présentant des âges Paléoprotérozoïques comparables (2.05 ± 0.05 Ga) sont situés sur quatre cratons différents (guyanais (*batholite du Kurupung*), brésilien (*Lagoa Real*), ouest africain (*Timdrart*) et ukrainien (*district de Kirovograd - Novoukrainsk*)). La reconstitution de la position paléogéographique des cratons Archéens au Paléoprotérozoïque (Zhao, 2002) indique que cette période correspond à la formation du premier mégacontinent, la Nuna (Figure V - 11). Les gisements d'uranium de cette période sont associés aux zones de croûte juvénile ou de croûte Archéenne remobilisée dans les zones de contact entre cratons Archéens.

Les modalités de la formation de la croûte juvénile et de la remobilisation de la croûte archéenne au Paléoprotérozoïque sont encore débattues et deux types de modèles sont proposés (Condie 1982; Albarede 1998; Vanderhaeghe, Ledru *et al.* 1998; Condie 2005). Le premier propose que la tectonique à l'Archéen et au Protérozoïque soit liée à l'activité de panaches mantelliques avec une accréation crustale essentiellement magmatique. Le second propose que l'accréation crustale soit associée à la subduction de plaques lithosphériques associée à l'accréation magmatique et tectonique dans la zone de contact entre les plaques.

Les gisements d'uranium présentés dans cette thèse se forment en association avec la métasomatose sodique de roches de composition granitique avec des signatures calco-alkaline fortement potassique (Lagoa Real, Kurupung) ou peralumineuse (Ukraine et Timdrart) et ayant subi des déformations ductiles puis cassantes importantes. Ces conditions conduisent à la formation d'albitites minéralisées en U (\pm Zr selon les zones : beaucoup au Guyana et au Maroc, et peu à Lagoa

Real et en Ukraine). Les albitites forment ensuite des corps résistants lors de la déformation ductile comme en témoigne leur forme lenticulaire.

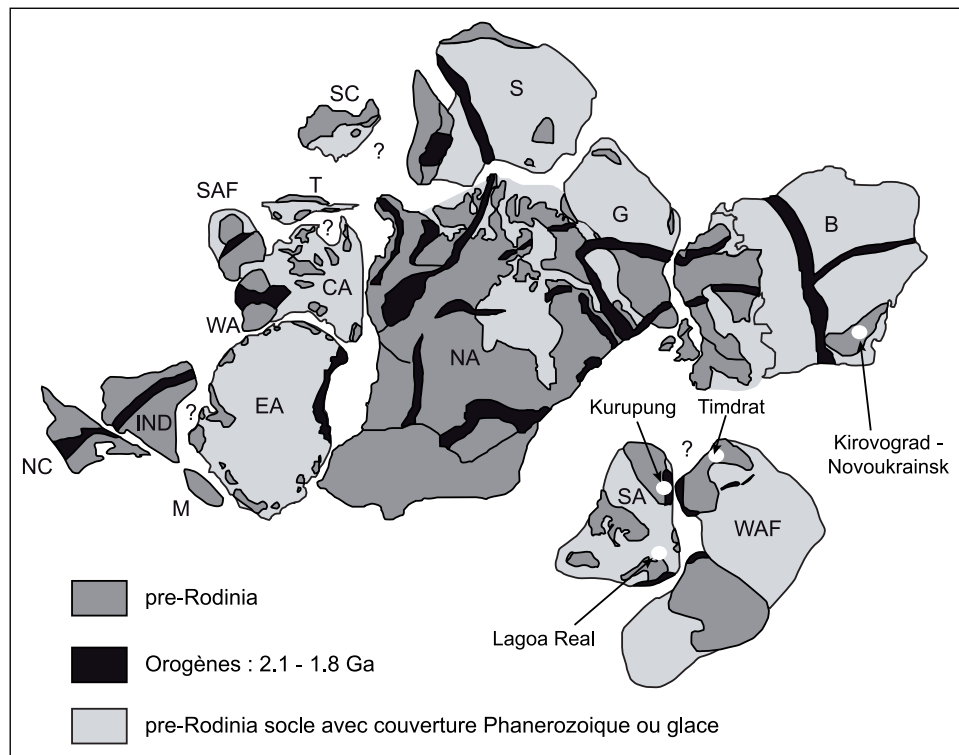


Figure V - 11. Carte reconstituant la position des continents lors de la formation du supercontinent Nuna avec la position des districts présentant de la métasomatose alcaline datés vers 2.05 Ga (modifiée d'après *Zhao et al., 2002*). Avec B : Baltica (incluant Europe de l'Est) ; CA : Australie Centrale ; EA : Antarctique Est ; G : Groenland ; IND : Inde ; M : Madagascar ; NA : Amérique du Nord ; NC : Nord de la Chine ; S : Sibérie ; SA : Amérique du Sud ; SAF : Afrique du Sud ; SC : Sud de la Chine ; T : Tarim ; WA : Ouest de l'Australie ; WAF : Afrique de l'Ouest

2.2. Modèle géodynamique associée à la genèse des minéralisations uranifères et zirconfères associées à la métasomatose sodique

La synthèse des données sur les occurrences uranifères du batholite du Kurupung et du district de Kirovograd - Novoukrainsk, dans une moindre mesure de celles d'Espinharas et en prenant en compte les données disponibles sur les districts du même type dans le monde, dont celui de Lagoa Real, permettent de proposer un modèle métallogénique de genèse des gisements uranifères associés à la métasomatose sodique au Paléoprotérozoïque aux environs de 2.045 Ga.

Le premier stade de ce modèle correspond (*Figure V - 12*) à la mise en place de plutons granitiques dans un encaissant de roches métavolcaniques et métasédimentaires au sein des zones mobiles entre cratons Archéens. La caractéristique commune de ces granites est leur richesse en

potassium. Ces plutons sont de deux types : calco-alcalin fortement potassique (batholite du Kurupung, district de Kirovograd - Novoukrainsk et Lagoa Real) et peralumineux à grenat (district de Kirovograd - Novoukrainsk et de Timdrart). La source des granites calco-alcalins potassiques est généralement considérée comme étant mixte, provenant de la fusion partielle de la plaque plongeante (source crustale) lors de la subduction associée à une source mantellique (*Drummond et al., 1996; Martin, 1993*). Les granites peralumineux riches en potassium sont par contre issus d'une source crustale (*Thompson and Connolly, 1995*). Ces deux types de granites différents par leur source mais probablement aussi par leur profondeur de mise en place : mise en place superficielle des granites calco-alcalins potassiques et mise en place profonde des granites peralumineux. Ainsi, la profondeur de mise en place des plutons ukrainiens présentant un faciès amphibolitique se situerait entre 15 et 30 km de profondeur avec une pression de 5 à 10 kbars et une température de 600 - 700°C, alors que celle du pluton guyanais (faciès schistes verts) se ferait plus proche de la surface à la limite ductile - fragile dans un encaissant avec une température en dessous de 400°C. Cette profondeur est confirmée par les isotopes de l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ qui dans le cas de l'Ukraine montre que le fluide hydrothermal se rééquilibrerait avec les roches encaissantes du fait de son infiltration plus profondément dans la croûte, alors que dans le cas du Guyana, ce fluide garde sa signature de fluide de surface.

La mise en place de ces complexes plutoniques se fait potentiellement en contexte de raccourcissement horizontal comme le suggère les foliations fortement pentées observées en Ukraine et les plis droits affectant les encaissants schisteux au Guyana (*Figure V - 12*). La texture polygonale des albites et les extinctions roulantes présentes dans certains cristaux d'albite confirment que ce raccourcissement se ferait à une température autour de 500°C (température de polygonisation de l'albite). A cette température, la déformation plastique intracristalline est favorisée. Tout au long de cette histoire géotectonique, la croûte archéenne va subir une accréition crustale par apport de magmas et déformation qui va permettre un épaissement de la croûte. Cet épaissement va être contrecarré par une érosion (après réajustement isostasique) permettant ainsi une exhumation des roches plutoniques suivie de leur refroidissement. Cette exhumation est enregistrée dans les roches par des réactions de rétro-morphose telle que la transformation des cristaux de biotite en chlorite mais aussi par la cristallisation d'épidote.

L'exhumation des plutons à travers la transition ductile-fragile est également enregistrée par la fracturation à l'échelle des minéraux les plus compétents dans un premier temps puis à l'échelle de la roche allant jusqu'à la cataclase. Les fluides de surface ($\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ compris entre -1,4 et 5,3 ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{calcite}}$ proche de 0 d'origine marine dans le cas du batholite du Kurupung) percolent dans les fractures et se réchauffent en pénétrant dans la croûte. Ils vont ainsi pouvoir atteindre une température supérieure à 350°C et tendre à s'équilibrer avec les roches de la croûte. C'est alors que va se produire le processus métasomatique mettant en jeu un fluide alcalin, de pH basique (entre 6 et 8), sous-saturé en Si mais sursaturé en Na. Ce processus correspond à une dissolution du quartz associée à la cristallisation d'albite ainsi qu'à la précipitation de minéraux d'uranium (uraninite, pechblende, brannérite) et de zirconium (zircons hydrothermaux) (*Figure V - 12*). Le développement de la métasomatose sodique et de la dissolution du quartz est possible en régime de température croissant.

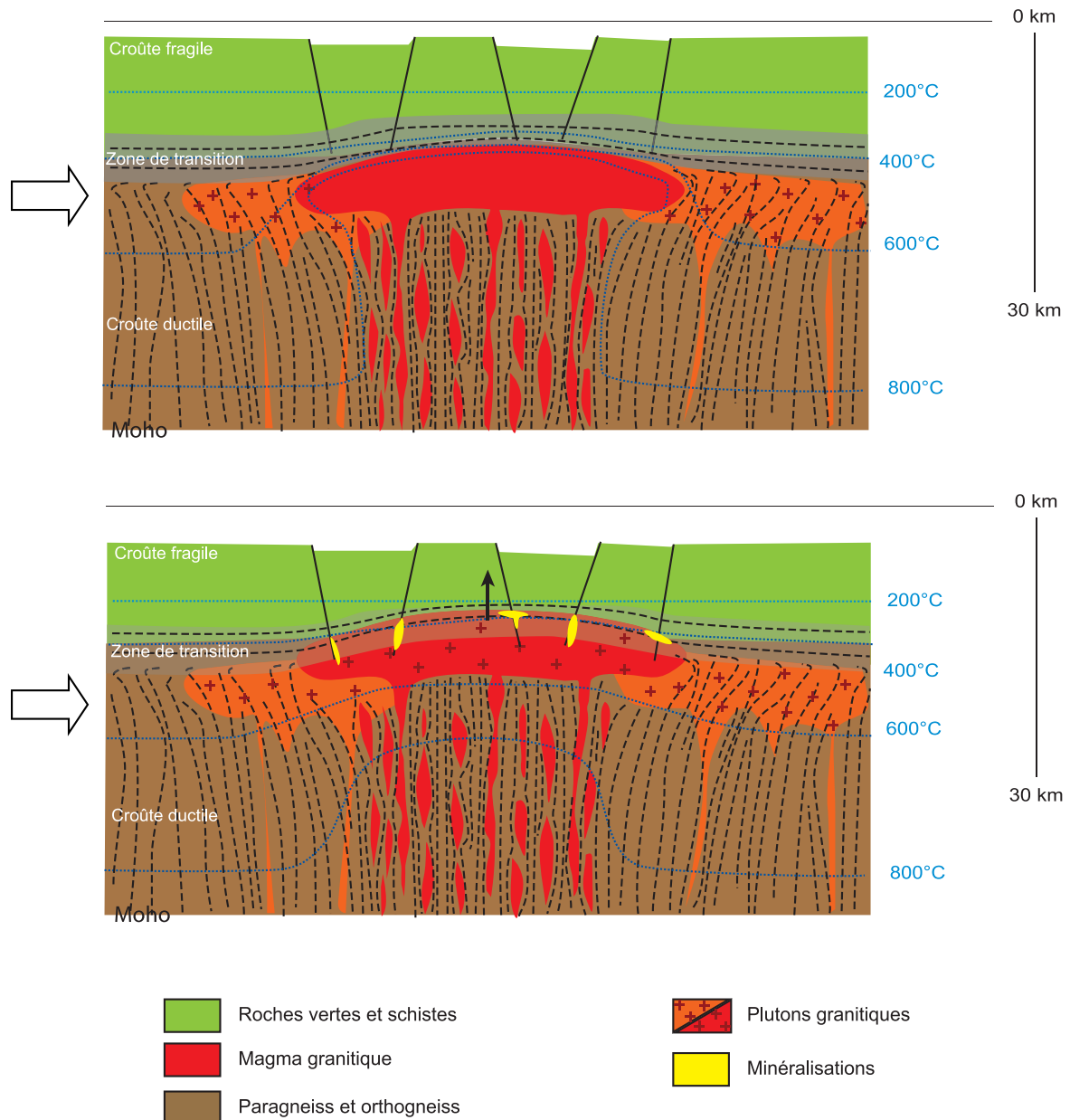


Figure V - 12. Modèle métallogénique : contexte tectonique de la mise en place de plutons et de l'altération hydrothermale à l'origine des gisements

2.3. L'altération hydrothermale

Les districts uranifères du complexe plutonique de Kirovograd - Novoukrainsk (en Ukraine), du batholite du Kurupung (au Guyana), du granite de Lagoa Real (Brésil), du granite d'Espinharas (Brésil), de Rozna (Bohemian Massif, Czech Republic), Timdrart (Maroc) sont caractérisés par l'association entre métasomatose sodique et minéralisations à U-Zr. La quantité de dépôts de zircon varie fortement d'un gisement à un autre. Cette altération hydrothermale est définie dans de nombreuses occurrences par trois grandes phases successives :

- (1) une albitisation des feldspaths de type orthose et plagioclase par remplacement isomorphique du K^+ par Na^+ et Ca^{2+} par $2 Na^+$ respectivement.
- (2) une dissolution du quartz permettant la création de cavités où vont se déposer la minéralisation à U et Zr, sous forme d'uraninite, pechblende, oxyde de U-Ti et zircon hydrothermal, associée à la cristallisation de cristaux d'albite pure. Dans la mine de Michurinka (complexe plutonique de Kirovograd-Novoukrainsk), l'existence d'épisyénites non albitisées et l'absence de granites albitisés dans notre échantillonnage suggère un différent chemin avec une métasomatose débutant par une dissolution du quartz suivie ou non par les deux types d'albitisation (Figure V - 13).
- (3) une cristallisation de minéraux calciques tels que grenat et/ou pyroxène et/ou épidote et/ou carbonates, suivie localement d'une cristallisation de chlorite et/ou de quartz.

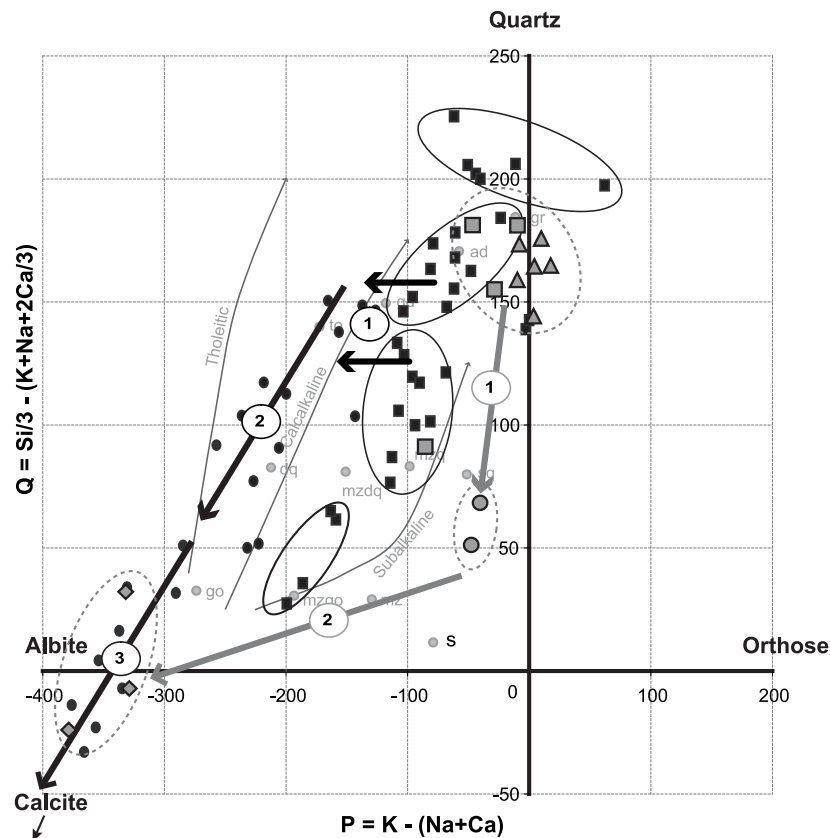


Figure V - 13. Diagramme Q vs. P des échantillons du batholite du Kurupung (carrés noirs : roches plutoniques, ronds noirs : roches altérées, flèches noires : évolution hydrothermale) et du district de Kirovograd-Novoukrainsk (carrés et triangles gris : roches plutoniques, ronds gris : épisyénites, losanges gris : albitites, flèches grises : évolution hydrothermale)

Dans ces districts, le fluide mis en jeu dans l'altération est un fluide d'origine superficielle (avec $\delta^{18}O_{\text{albite}}$ compris entre 2,2 et 2,9 ‰ pour les albitites d'Ukraine ; $\delta^{18}O_{\text{albite}}$ et $\delta^{18}O_{\text{calcite}}$ compris entre 2,8 et 5,3 ‰ pour des albitites du Guyana et entre -1,7 et 4 ‰ compris pour les albitites de Lagoa Real), sous-saturé en silice mais sursaturé en Na, U et Zr, et ayant une température de 350°C minimum. Ce fluide a un pH alcalin indiqué par une stabilité de l'albite et l'absence de micas ou d'argiles durant l'altération mais aussi par une forte solubilité de l'uranium et du zirconium dans des gammes de pH

comprises entre 8 et 10. Il pourrait être d'origine marine pour les minéralisations du batholite du Kurupung d'après les $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite compris entre 0.1 and 1.4‰.

Ces gisements présentent une minéralisation uranifère et zirconifère exprimée sous forme d'uraninite, pechblende et brannérite variablement enrichis en zirconium et de zircons hydrothermaux. **Les teneurs en Zr élevées des oxydes d'uranium ainsi que la présence de zircon ne signifient pas toujours la présence de volcanisme** tel qu'observé dans la mine de Midnight dans la caldera de McDermitt (Nevada, USA) ou dans les gisements de la caldera de Strelsovka (Transbaïkalie, Russie) (*thèse Chemillac, 2004*) dans les sources, **mais peut refléter ainsi le caractère très alcalin des fluides minéralisant qui vont permettre la cristallisation d'albite (albitisation).**

3. Conclusion

Les gisements uranifères du batholite du Kurupung et du district de Kirovograd - Novoukrainsk sont des occurrences où la minéralisation uranifère est représentée par des cristaux d'uraninite, de pechblende, de brannérite, de zircons hydrothermaux uranifères et est associée à la métasomatose sodique. Le gisement d'Espinharas présente lui une minéralisation uranifère présente sous forme de cristaux de coffinite, d'oxyde d'uranium, et d'uranothorite associées aussi à la métasomatose sodique. Les différents stades de cette altération hydrothermale sont définis par : une albitisation par remplacement isomorphe des orthoses et plagioclases par de l'albite associée à une dissolution complète du quartz de la roche. Cette albitisation est suivie d'une cristallisation, dans les cavités laissées par la dissolution du quartz, de néo-cristaux d'albite, de minéraux calciques (tels que calcite, épidote et pyroxène), des minéraux d'uranium et de zirconium, de chlorite, et parfois de quartz secondaire. Les études microthermométriques et isotopiques ont permis la caractérisation du fluide responsable de cette altération hydrothermale et minéralisation. Les données isotopiques et microthermométriques sont compatibles avec un fluide hydrothermal qui dériverait de la surface et qui circule à une température supérieure à 400°C dans les fractures du granite hôte (riche en uranium). Ce fluide pourrait avoir une origine marine dans le cas du batholite de Kurupung.

Cette étude, essentiellement pétro-géochimique, de différents exemples de granites affectés par la métasomatose sodique a permis d'identifier les caractéristiques communes de ces altérations hydrothermales et la succession des processus impliqués. Les données géochronologiques et tectoniques disponibles permettent de relier cette métasomatose à un évènement de croissance crustale majeur à l'échelle de la Terre autour de 2.05 Ga. Cependant, pour chaque exemple, le contexte géodynamique (structural et métamorphique) de la métasomatose sodique n'est pas encore très bien contraint et une étude complémentaire à l'échelle régionale sur chaque exemple serait requise pour contraindre le contexte géodynamique favorable à la métasomatose sodique et aux minéralisations uranifères et zirconifères associées.

Ces études ont ouvert la porte à plusieurs questions :

- Des données de terrain complémentaires aux données actuelles, mais plus focalisées sur les roches (granites, volcanites) qui pourraient être source d'uranium et du zirconium, mais aussi focalisées sur la détermination des zones de dépôt de la silice et du potassium pourraient compléter le modèle métallogénique.
- Des études thermodynamiques plus poussées mais surtout une modélisation expérimentale dans les conditions requises pour cette altération hydrothermale pourraient répondre à la question de la mobilité du zirconium mais aussi à celle de la précipitation du zircon.
- D'autres études microthermométriques plus poussées sur les inclusions fluides contenues dans les albites, calcite et quartz secondaires, associées à des études des isotopes stables de l'oxygène et du carbone ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^{13}\text{C}$), permettraient d'avoir de meilleures précisions sur le fluide hydrothermal.
- Dater directement la minéralisation confirmerait ou non le modèle métallogénique proposé. Il faudrait une étude thermochronologique pour replacer les minéralisations dans l'évolution thermique des blocs crustaux encaissants.
- Définir si l'uranium est présent en tant que micro-inclusions dans le zircon ou s'il est présent dans la structure interne du minéral (remplacement du Zr^{4+} par de U^{4+}) par des méthodes d'imagerie telles que celle du synchrotron, de la spectrométrie d'absorption (EXAFS).

Références

- Albarede, F. (1998).** "The growth of continental crust." *Tectonophysics* 296: 1-14.
- Chaves A.O, Tubrett M., Rios F.J, Oliveira L.A.R., Alves J.V., Fuzikawa K., Neves J.M.C., Matos E.C., Chaves A.M.D.V. and Prates S.P. (2007)** U-Pb ages related to uranium mineralization of Lagoa Real, Bahia - Brazil: tectonic implications. *Revista de Geologia*, 20 (2): 141-156
- Chemillac R. (2004)** Caractéristiques géochimiques originelles et transferts de matière lors de l'altération des roches volcaniques acides associées aux minéralisations uranifères. Thèse de UHP, Nancy, 488 p.
- Condie, K. C. (1982).** Plate tectonics and crustal evolution, Pergamon Press.
- Condie, K. C. (2005).** "TTGs and adakites: are they both slab melts?" *Lithos Granitic Systems* 80 (1-4): 33-44.
- Drummond M.S., Defant M.J. and Kepezhinskas P.K. (1996)** Petrogenesis of slab-derived trondhjemites-tonalite-dacite/adakite magmas. *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci. Lett.*, 87: 205-215.
- Emetz A.V., Ponomarenko O.M., Cuney M., Petrichenko K.V., Shcherbak D.M., Cinelu S. (2007)** Mineralogical and geochemical patterns and age of uranium ores in albitites of the Kirovograd block by the example of the Novokostantynivka U deposit (Novoukrainka granite massif, Ukrainian Shield). *Mineralogical Journal*, 29 (2): 102-110.
- Martin H. (1993)** The mechanisms of petrogenesis of Archean continental crust-comparison with modern processes. *Lithos*, 30: 373-388.
- Maruéjol, P. (1989)** Métasomatose alcaline et minéralisations uranifères : les albitites du gisement de Lagoa Real (Brésil) et exemples complémentaires de Xihuashan (SE Chine), Zheltorechensk (Ukraine) et Chhuling (Népal central), UMR G2R CREGU. UHP, Nancy, pp. 428.
- Thompson A.B. and Connolly J.A.D. (1995)** Melting of the continental crust: Some thermal and petrological constraints on anatexis in continental collision zones and other tectonic settings. *Journal of Geophysical Research*, 100 (B8): 15,565-15,579.
- Vanderhaeghe O., Ledru P., Thieblemont D., Egal E., Cocherie A., Tegye M. and Milesi J.P. (1998)** Contrasting mechanism of crustal growth. Geodynamic evolution of the Paleoproterozoic granite-greenstone belts of French Guiana. *Precambrian Research* 92 (2): 165-194.
- Zhao G., Cawood P.A., Wilde S.A. and Sun M. (2002)** Review of global 2.1–1.8 Ga orogens: implications for a pre-Rodinia supercontinent. *Earth-Science Reviews*, 59: 125-162.

ANNEXES

Annexe 1. Standards et conditions d'analyse pour les différents programmes utilisés à la microsonde électronique SX 100 et SX 50

1. Programme Silicates + Fluor (SX 100)

Tension d'accélération : 15 kV

Intensité du faisceau : 10 nA

Eléments	Bruit de fond	Temps de comptage du bruit de fond (en s)	Standard (calibration)
F Ka 1	2800	15	Topaze - SX1_F003
Na Ka 1	500	5	Albite - SX1_Na004
Si Ka 1	800	5	Orthose - SX1_Si_K018
Al Ka 1	800	5	Albite - SX1_Al004
Mg Ka 1	1200	5	Olivine - SX1_Mg009
K Ka 1	600	5	Orthose - SX1_Si_K018
Ca Ka 1	700	10	Wollastonite - SX1_Ca011
Ti Ka 1	600	10	MnTiO ₃ - SX1_Ti_Mn012
Cr Ka 1	600	10	Cr ₂ O ₃ - Cr111
Mn Ka 1	600	5	MnTiO ₃ - SX1_Ti_Mn012
Fe Ka 1	600	5	Hématite - SX1_Fe011
Ni Ka 1	600	10	NiO_Ni045

2. Programme Zircons (SX 100)

Tension d'accélération : 20 kV

Intensité du faisceau : 10 nA

Eléments	Bruit de fond	Temps de comptage du bruit de fond (en s)	Standard (calibration)
Al Ka 1	800	10	Albite_Na_Al101
Na Ka 1	500	5	Albite_Na_Al101
Si Ka 1	500	10	Zircon_Si_Zr005
K Ka 1	600	5	Orthose_Si_K122
P Ka 1	400	10	KTP1- SX1_P011
Ca Ka 1	700	5	Wollastonite_Ca129
Fe Ka 1	600	5	Hématite_Fe114
Y La 1	625	20	YPO ₄ - mona_Y031
Zr La 1	700	5	Zircon_Si_Zr005
Hf Ma 1	600	20	Hf-métaux_Hf041
Pb Mb 1	970	20	PbCrO ₄ - mona_Pb016

Eléments	Bruit de fond	Temps de comptage du bruit de fond (en s)	Standard (calibration)
Th Ma 1	726	20	ThO ₂ _ Th012
U Mb 1	793	20	UO ₂ _ U066
Ti Ka 1	600	5	MnTiO ₃ _ Ti006
Gd La 1	500	20	GdTiGe - mona_Gd016
Dy La 1	320	20	DyRu ₂ Ge ₂ _ Dy013
Er La 1	600	10	ErNi ₂ Si ₂ - mona_Er002
Yb La 1	474	20	Monazite-YbCo ₂ Si ₂ _ Yb023
S Ka 1	600	10	SrS - SX9_S_Sr008

3. Programme Monazites + Fe (SX 100)

Tension d'accélération : 20 kV

Intensité du faisceau : 10 nA

Eléments	Bruit de fond	Temps de comptage du bruit de fond (en s)	Standard (calibration)
Ce La 1	450	5	CePO ₄ - mona_P_Ce012
La La 1	500	10	LaPO ₄ - mona_La033
Ca Ka 1	700	5	Wollastonite - SX1_Ca013
Th Ma 1	726	30	ThO ₂ - SX9_Th042
Y La 1	510	20	YPO ₄ - mona_Y034
Gd Lb 1	450	30	GdTiGe - mona_Gd027
Dy La 1	320	20	DyRu ₂ Ge ₂ _ Dy019
Fe Ka 1	700	10	Hématite _ Fe121
Sm La 1	600	20	SmPO ₄ - mona_Sm025
P Ka 1	800	10	CePO ₄ - mona_P_Ce012
Si Ka 1	600	10	Orthose _ Si018
Al Ka 1	800	15	Albite _ Al036
Nd Lb 1	700	10	NdPO ₄ - mona_Nd043
Pr Lb 1	750	10	PrPO ₄ - mona_Pr018
U Mb 1	793	30	UO ₂ _ U073
Pb Mb 1	1700	30	PbCrO ₄ - mona_Pb020

4. Programme Oxydes d'uranium + Cu (SX 50)

Tension d'accélération : 15 kV

Intensité du faisceau : 10 nA

Eléments	Bruit de fond	Temps de comptage du bruit de fond (en s)	Standard (calibration)
Al Ka 1	800	5	albite-SX1_Na_Al026
Si Ka 1	800	10	orthose-SX1_Si_K025
S Ka 1	600	10	SrS - SX9_S_Sr015
K Ka 1	600	5	orthose-SX1_Si_K025
Ca Ka 1	700	10	wollastonite-SX1_Ca020
V Ka 1	600	10	V - SX9_V031
Fe Ka 1	600	10	Hématite
Zr La 1	700	60	ZrO ₂ - mona_Zr036
Pb Ma 1	1700	25	PbCrO ₄ - mona_Pb023
U Mb 1	500	10	UO ₂ -U077
Na Ka 1	500	5	albite-SX1_Na_Al026
Mg Ka 1	1200	20	olivine-SX1_Mg_Si001
Ti Ka 1	600	10	MnTiO ₃ -SX1_Ti_Mn015
Mo La 1	500	10	Mo sans C_Mo002
La La 1	500	10	LaPO ₄ - mona_P_La006
Th Ma 1	500	30	ThO ₂ -SX9_Th045
Mn Ka 1	600	10	MnTiO ₃ -SX1_Ti_Mn013
Y La 1	775	20	YPO ₄ - mona_Y037
Ce La 1	500	10	CePO ₄ - mona_P_Ce015
Cu La 1	600	10	CuFeS ₂

Annexe 2. Données complémentaires de la synthèse sur le zirconium

Assessed and experimental phase transition data for ZrO₂

Transition	Reference	Temperature (K)	Enthalpy of transformation (J mol ⁻¹)	Entropy of transformation (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Experimental method	
$\alpha \leftrightarrow \beta$	[15]	1478	5941	4.0	drop calorimetry	
	[16]	1475	5272 ± 544	3.56	calorimetry	
	[17]	1420	7763		mixing method	
	[18]	1423	8297	5.836	mixing method	
	[22]	1395	5640	4.07	DSC	
	[19]	1435 ± 7	5175 ± 616		DTA	
	[20]	1286	4313		high-temperature DSC	
	[21]	1478	5941		assessed	
	[60]	1443			assessed	
	[1]	1478			assessed	
	[35]	1454	6024		optimization	
	[11]	1476	6441		optimization	
	[12]	1478	5941		optimization	
	[13]	1387	6000		optimization	
	[37]	1478	8075		optimization	
	$\beta \leftrightarrow \gamma$	[61]	2558 ± 15			high-temp x-ray
		[62]	2566			high-temp x-ray
[63]		2645 ± 50			not reported	
[64]		2573			not reported	
[26]			1450		molecular dynamics	
[21]		2650	5564	2.09	assessed	
[60]		2643			assessed	
[1]		~2650			assessed	
[35]		2642	5968		optimization	
[11]		2627	21 699		optimization	
[12]		2641	6045		optimization	
[13]		2647	7500		optimization	
[37]		2650	13 000		optimization	
$\gamma \leftrightarrow L^a$	[65]	2960			not reported	
	[66]	2950			not reported	
	[67]	2983			not reported	
	[68]	2995			not reported	
	[69]	2972			not reported	
	[70]	2953 ± 15			thermal arrest technique	
	[42]	2983 ± 15			optical pyrometry	
	[27]		87 027		assessed	
	[60]	2953			review	
	[1]	2983 ± 15			assessed	
	[35]	2983	87 987		optimization	
	[9,10]	2985	90 000		optimization	
	[11]	2961	86 313		optimization	
	[12]	2950	87 027		optimization	
[13]	2983	68 631		optimization		
[37]	2985	87 027		optimization		
$\alpha \leftrightarrow \gamma$	[24]	1043	13 500 ± 2200		high-temperature solution calorimetry	
	[25]	973	9700 ± 1100		high-temperature solution calorimetry	

^a At the stoichiometric composition for the optimized results.

Fig. 1. Tableau présentant les différentes températures de transition de phase connues dans la littérature pour le ZrO₂ issu de la publication de Wang *et al.* (2004)



Brésil, mars 2007

Résumé :

Les gisements uranifères Protérozoïques du batholite du Kurupung (2041 ± 29 Ma) situés au Nord-Ouest du Guyana et du district de Kirovograd - Novoukrainsk (granite de Novoukrainsk daté à 2047 ± 19 Ma) situés en Ukraine sont des occurrences où la minéralisation (présente sous la forme d'uraninite, pechblende, oxyde de U-Ti) est associée à une métasomatose sodique. Elles semblent appartenir à un événement métallogénique Paléoproterozoïque majeur nouvellement caractérisé dans le cadre de ce travail, et auquel appartiendraient aussi des minéralisations similaires du Sud marocain et de Lagoa Real au Brésil. Le gisement d'Espinharas situé au Brésil, associé aussi à une métasomatose sodique, présente une minéralisation uranifère principalement visible sous la forme de cristaux de coffinite, d'oxyde d'uranium et d'uranothorite. Cette altération hydrothermale se développe selon différents stades : (i) une albitisation avec remplacement isomorphe de l'orthose et du plagioclase par de l'albite puis une dissolution complète du quartz de la roche ; (ii) une cristallisation d'albite automorphe dans les cavités laissées par le quartz suivie par (iii) une cristallisation de minéraux calciques (calcite, épidote, pyroxène), de minéraux d'uranium (uraninite et/ou pechblende et/ou brannerite et/ou oxyde de U-Ti selon les gisements), de zircons hydrothermaux, de chlorite, et parfois de quartz secondaire. Les études isotopiques ($\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ compris entre 2,2 et 2,9 ‰ pour les albitites d'Ukraine et $\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ compris entre 2,8 et 5,3 ‰ pour des albitites du Guyana) et microthermométriques ($T_h > 350^\circ\text{C}$) ont permis de montrer que le fluide hydrothermal responsable de cette altération hydrothermale et de la minéralisation est peu salé et d'origine superficielle. Le fluide hydrothermal est de plus sous-saturé en silice mais sursaturé en Na, U et Zr.

Abstract:

The Proterozoic uranium ore deposits of Kurupung batholith (2041 ± 29 Ma, North-West of Guyana) and of Kirovograd - Novoukrainsk (granite dated at 2047 ± 19 Ma, Ukraine) are two occurrences where the mineralization (occurring as uraninite, pitchblende, U-Ti oxide) is associated to sodium metasomatism. These occurrences and also the similar mineralizations of South Morocco and of Lagoa Real (Brazil) seem to belong to a major Paleoproterozoic metallogenic event characterized in this study. The uranium ore deposit of Espinharas (Brazil) is also associated to a sodium mineralization and presents a uranium mineralization mainly occurring as coffinite crystals, uranium oxide and uranothorite.

This hydrothermal alteration has different stages: (i) albitization with an isomorphic replacement of orthoclase and plagioclase by albite, following by a complete dissolution of the quartz; (ii) crystallization of euhedral albite in cavities left by quartz leaching, following by (iii) the crystallization of calcic minerals (calcite, epidote, pyroxene), uranium minerals (uraninite and/or pitchblende and/or brannerite and/or U-Ti oxide according the ore deposits), hydrothermal zircons, chlorite, and sometimes secondary quartz. The isotopic study ($\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ between 2.2 and 2.9 ‰ for Ukraine albitites; $\delta^{18}\text{O}_{\text{albite}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{calcite}}$ are between 2.8 and 5.3 ‰ for Guyana albitites) and the microthermometric study ($T_h > 350^\circ\text{C}$) have permit to show that the hydrothermal fluid responsible of this hydrothermal alteration and the mineralization is a surface derived fluid with a less salinity. The hydrothermal fluid is silica under-saturated but over-saturated in Na, U and Zr.