



HAL
open science

**Signature géochimique des éléments des terres rares
dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les
gisements d'uranium : analyse par ablation laser couplée
à l'ICP-MS et étude géochronologique**

Philippe Lach

► **To cite this version:**

Philippe Lach. Signature géochimique des éléments des terres rares dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les gisements d'uranium : analyse par ablation laser couplée à l'ICP-MS et étude géochronologique. Sciences de la Terre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0259 . tel-01749641

HAL Id: tel-01749641

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749641v1>

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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Ecole doctorale **RP2E** (Ressources, Produits, Procédés et Environnements)
Collegium Sciences et technologies

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

Par

Philippe LACH

Signature géochimique des éléments des terres rares dans les oxydes d'uranium et minéraux associés dans les gisements d'uranium : analyse par ablation laser couplée à l'ICP-MS et étude géochronologique.

Soutenance publique le 07 décembre 2012

Composition du Jury :

Rapporteurs :

Jean Louis PAQUETTE
Laurence ROBB

DR CNRS, Magma et Volcans, université de Clermont-Ferrand
Professeur, université d'Oxford (UK)

Examineurs :

Hervé TOUBON
Anne Sylvie ANDRE-MAYER
Laure SANGELY

Adjoint Direction, AREVA Mine
Professeur, G2R, université de Lorraine
Ingénieur IAEA, Vienne (Autriche)

Directeurs de thèse :

Jean DUBESSY
Michel CUNEY

DR CNRS, G2R, université de Lorraine
DR CNRS, G2R, université de Lorraine

Invitée :

Marie-Christine BOIRON

CR CNRS, G2R, université de Lorraine

REMERCIEMENT

Ce travail de thèse a été réalisé avec le soutien financier de l'Institut Carnot ICEEL et la société AREVA en relation étroite avec le CREGU et le laboratoire G2R. Ce travail a été rendu possible grâce à l'acquisition de l'équipement d'ablation laser couplée à l'ICPMS à travers le Contrat Plan Etat Région dans le cadre du projet TRANSTER. La région Lorraine, l'INSU – CNRS et l'Institut Carnot ICEEL ainsi l'ensemble des personnes qui ont contribué à la mise en place de ce projet sont vivement remerciées.

Je remercie Jean Dubessy et Marie-Christine Boiron pour m'avoir proposé et donné l'opportunité de réaliser ce travail de thèse en continuité avec mon master. Je les remercie également pour leur aide précieuse à tout instant bien sûr, mais surtout durant les derniers mois, semaines, jours et même minutes avant l'impression !!! Leurs contributions et corrections ont permis d'améliorer grandement la qualité du travail des différentes parties de cette thèse.

Merci aussi à Michel Cuney, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir fait partager son incommensurable connaissance de l'uranium. Bien que sa présence au laboratoire soit plus mystique que physique, ses réponses à mes questions et ses corrections des différentes parties me parvenaient même des endroits les plus reculés de notre belle planète. Merci aussi pour son aide lors de l'échantillonnage au Canada.

Je remercie sincèrement les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail :

Messieurs Laurence Robb et Jean-Louis Paquette qui ont bien voulu juger ce mémoire.

Mesdames Laure Sangély et Anne-Sylvie André Mayer, Monsieur Hervé Toubon qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je remercie particulièrement Julien Mercadier pour m'avoir grandement aiguillé et soutenu tout au long de ce parcours et pour m'avoir fourni une très grande majorité des échantillons. Merci pour ton soutien lors de mes présentations en français ou en anglais, pour ton esprit critique sur les données acquises, pour ton enthousiasme quotidien, et ta motivation indestructible !! Merci également pour tes incomparables rugissements de couloir facilement identifiables (... ET RICHAAARRRDDD !!!).

Je remercie aussi Michel Cathelineau pour son aide concernant le travail sur les veines, et Karen Wenrich pour sa collaboration pour le travail sur les breccia pipes.

Je remercie le personnel AREVA pour m'avoir à plusieurs reprises accueilli à la défence. Marc Brouand pour son aide lors des analyses à la sonde ionique, Jean-Pierre Milesi pour son enthousiasme pour mon travail, Jean-Michel Vergeaud pour l'élaboration des lames à forte teneur en uranium.

J'ai plaisir à remercier les personnes qui ont bien voulu collaborer pour faire avancer ce travail :

AREVA Canada pour son accueil sur le prospect de Shea Creek. M.I. Annesley pour son accueil et la visite du laboratoire de Saskatoon.

Le SARM, pour les analyses en roche totale.

Le CRPG, et particulièrement Etienne Deloule pour son appui lors des analyses isotopiques par sonde ionique, ainsi que Denis Mangin et Michel Champenois pour m'avoir montré le fonctionnement du MEB.

Le SCMEM pour les multiples travaux en sonde électronique ou MEB.

Je remercie vivement Sebastien Sannac et Jérôme Darouzes de la compagnie Agilent pour leur réactivité lors des multiples sollicitations afin d'utiliser au mieux l'ICPMS.

Enfin merci à l'ensemble du personnel G2R scientifique ou non, qui font que la recherche au G2R avance. Patrick, Marie-Odile, Laurence et Christine. Un remerciement particulier à Zira pour ses cappuccinos presque quotidiens.

Merci à mes camarades de bureau Mathieu et Wilfried. Wilfried qui nous a (oiseau) permis de bonnes rigolades. Ah oui en fait, brûle la ta voiture, t'y gagnera. Mathieu maître laser et compagnon de galère, je n'en dis pas plus mais j'en pense pas moins... J'aimerais remercier aussi tout les thésards du G2R pour les bons moments passés à débattre de tout et surtout de rien.

Et puis aussi tous les autres....

Mes parents évidemment, et mes deux frères naturellement, sans lesquels je ne serais certainement pas ce que je suis aujourd'hui. Oncles, tantes, cousins, cousines et j'en passe d'ici ou d'ailleurs...pour leur soutien moral.

Un GROS merci à mon second de cordée, Monsieur Dav' qui m'aura fait visiter les paysages les plus beaux de France et avec qui j'ai fait des trucs dont certains n'oseraient même pas rêver...(je laisse chacun s'imaginer ce qu'il veut).

Et enfin merci à celle qui me supporte au quotidien surtout ces derniers mois et qui devra me supporter encore longtemps

RESUME

Le caractère souvent polyphasé de la formation des minéralisations uranifères exige de disposer d'une méthode analytique localisée et sensible à de faibles concentrations. L'ablation laser couplée à un système d'analyse par ICP-MS est un instrument de choix permettant l'analyse in-situ de concentrations élémentaires inférieures à 10 ppm, à l'échelle de la dizaine de micromètres. Un double objectif concernant l'utilisation d'un système LA-ICP-MS est présenté dans cette thèse. Un développement méthodologique permettant l'analyse localisée des éléments de terres rares (ETR) par LA-ICP-MS aussi bien dans les oxydes d'uranium que dans d'autres matrices minérales associées aux dépôts, couplé à des datations isotopiques par microsonde ionique fait l'objet d'une première partie de ce travail. L'application de la méthode sur 21 cibles naturelles représentatives de 4 types de gisement d'uranium est présentée dans une seconde partie. Ainsi, les oxydes d'uranium des gisements associés aux discordances du bassin Athabasca montrent des signatures en ETR caractéristiques quelles que soient leur âge et leurs localisations. Des analyses similaires de la zone d'End Grid (bassin du Thelon) permettent de supposer des conditions et des âges de formations similaires aux gisements de type discordance. La teneur en ETR des uraninites magmatiques s'explique par la température élevée de leur incorporation. Les signatures des oxydes d'uranium des gisements de type filonien montrent un équilibre entre les fluides minéralisateurs et certains minéraux porteurs d'ETR des roches encaissantes. Enfin, les différentes signatures en ETR des oxydes d'uranium des gisements de type Breccia pipe reflètent des fortes variations dans les conditions de dépôt dans ces gisements a priori génétiquement semblables.

ABSTRACT

The ore deposits often display complex stages of formation leading to multiphase mineral crystallizations. The study of these minerals needs to use a sensitive and localized analytical method. Laser ablation coupled to ICP-MS is a good tool for in-situ measurements of low element concentrations (<10 ppm) at a small scale in minerals (around 10 μm diameter). Two major objectives concerning the use of LA-ICP-MS have been carried out in this thesis. First part is focused on the determination of the best analytical conditions for rare earth element (REE) quantification with LA-ICP-MS in uranium oxides and associated minerals (carbonate, fluorite). This approach has been coupled to isotopic analysis using ionic microprobe. The second part is dedicated to the application of the methodology on 21 uranium ore bodies typical of four different types of deposits. The uranium oxides from unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin) show typical REE signature whatever their age and location. Data on End Grid U mineralization (Thelon basin) suggest similar conditions of formation and ages as in Athabasca unconformity-related uranium deposits. High temperature during magmatic uraninite formation induced strong incorporation of REE in their structures. REE signatures of uranium oxides related to vein type deposits suggest a control of the host rocks. Finally, the different REE signatures obtained on uranium oxides from breccia pipe-related deposit show a strong variation in the conditions of formation in these supposed similar deposits.

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	3
RESUME-ABSTRACT	5
Sommaire	7

Chapitre I.....11

Problématique scientifique : utilisation des terREs rares dans les minéraux des gisements d'uranium , implication sur le mode de dépôt

1. Contexte économique de l'étude	13
2. Les gisements d'uranium	14
2.a. Les gisements d'uranium relatifs aux processus de surface	15
2.b. Les gisements d'uranium synsédimentaires.....	15
2.c. Les gisements d'uranium relatifs aux processus hydrothermaux	15
2.d. Gisements d'uranium formés par fusion partielle	17
2.e. Gisements d'uranium formés par la cristallisation fractionnée.	17
3. Substitution dans les oxydes d'uranium.....	18
3.a. La composition des oxydes d'uranium	18
3.b. Les éléments des terres rares.....	18
3.c. Les autres éléments de substitution.....	20
3.d. L'altération oxydante des oxydes d'uranium	21
4. Bilan des études déjà réalisées en analyse de terres rares sur les uraninites	21
4.a. Historique	21
4.b. Le spectre de terres rares signature du type de dépôt.....	22
4.c. Contrôles de l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium.	24
5. Pourquoi l'analyse ponctuelle	25
5.a. La spectrométrie de masse à ionisation secondaire	26
5.b. L'avènement de l'ablation laser.....	27
6. Objectifs scientifiques de la thèse.....	31

Chapitre II33

Protocole d'analyse.

1. Rappel des objectifs de ce chapitre	35
2. Etude texturale par microscopie optique et électronique à balayage.....	36

3.	Microsonde électronique (microsonde de Castaing).....	36
4.	Sonde ionique et datation	38
4.a.	Principe de la datation isotopique	38
4.b.	Les oxydes d'uranium, une matrice difficile à dater.....	40
4.c.	Méthode d'analyse	41
5.	LA-ICP-MS.....	41
5.a.	Description	41
5.b.	Traitement des données.....	46
6.	L'analyse des terres rares dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS	51
6.a.	Introduction	52
6.b.	Experimental	53
6.c.	Calibration of the LA-ICP-MS for uranium oxide analyses	59
6.d.	Application: REE measurements in UO ₂ from Kiggavik, Tortkuduk and Dulann Uul uranium deposits	71
6.e.	Discussion.....	74
6.f.	Conclusion	78
6.g.	Acknowledgments	78
7.	Calibrage sur carbonates.....	83
7.a.	Introduction	83
7.b.	Protocole expérimental.....	84
7.c.	L'échantillon de référence	84
7.d.	Conditions d'analyse par LA-ICP-MS.....	85
7.e.	Résultat	86
7.f.	discussion	91
7.g.	Conclusion pour l'analyse des terres rares dans les carbonates	92
8.	Les autres matrices minérales.....	93
8.a.	Apatite	93
8.b.	Zircon	98
8.c.	Fluorites	101
9.	Conclusion générale.....	105
Chapitre III		107
Application aux gisements de type discordances du Canada		
1.	Rappel des objectifs	109
2.	Etat des connaissances	110

3.	Le bassin de l'Athabasca	110
3.a.	Contexte géologique	110
3.b.	Caractéristiques géologiques des minéralisations uranifères.....	112
4.	Application au gisement de Shea Creek (Athabasca).....	116
4.a.	Introduction	116
4.b.	Procédure d'analyse.....	117
4.c.	Caractérisation texturale, chimique et isotopique des oxydes d'uranium de première génération.....	119
4.d.	Caractérisation texturale chimique et isotopique des oxydes d'uranium déposés tardivement ou remaniés.	133
4.e.	Interprétation	143
4.f.	Géochronologie des dépôts uranifères de Shea Creek.....	153
4.g.	Conclusion sur le gisement de Shea Creek	156
5.	application au gisement d'End Grid (Kiggavik, bassin du Thélon)	158
5.a.	Introduction	158
5.b.	contexte géologique	160
5.c.	Procédure d'analyse (et sélection des échantillons)	160
5.d.	Pétrographie.....	160
5.e.	Composition en élément majeur.....	162
5.f.	Ages isotopique U-Pb.....	162
5.g.	Composition en terres rares.	163
5.h.	Interprétation	164
5.i.	Conclusion sur le gisement d'End Grid (Kiggavik, Bassin du Thélon)....	166
Chapitre IV.....		167
Application aux autres types de gisements		
1.	Objectif général.....	169
2.	les gisements de type magmatique	170
2.a.	Genèse des magmas et géochimie des terres rares et de l'uranium.....	170
2.b.	Géologie des gisements étudiés	172
2.c.	Etude géochimique.....	181
2.d.	Ages des formations.....	186
2.e.	Concentration en ETR par LA-ICP-MS.....	190
2.f.	Discussion.....	202
2.g.	Conclusion	207

3.	Gisement de type veine	209
3.a.	Localisation	209
3.b.	Géologie des gisements d'uranium	211
3.c.	Procédure d'analyse.....	211
3.d.	Résultats	214
3.e.	Discussion.....	219
3.f.	Conclusion	222
4.	Gisement de type Breccia pipe	224
4.a.	Introduction	224
4.b.	Contexte géologique	226
4.c.	Résultats	230
4.d.	Discussion.....	238
4.e.	Conclusion	242
CHAPITRE V		243
Synthèse et conclusion		
1.	Partie analytique	245
1.a.	Utilisation de l'ablation laser ICP-MS.....	245
1.b.	Les méthodes de quantification des éléments traces par LA-ICP-MS.....	246
1.c.	Calibrage pour une série de minéraux	246
2.	Application aux oxydes d'uranium	247
2.a.	Les spectres des éléments des terres rares caractéristiques des gisements	247
2.b.	Les paramètres contrôlant l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium	248
2.c.	Contrôle cristalochimique dans l'oxyde d'uranium.....	257
2.d.	Les autres minéraux	258
2.e.	Evolution des signatures en ETR en fonction de l'âge des minéralisations	261
3.	Perspectives.....	262
Bibliographie.....		265
Table des figures		287
Table des tableaux		293
ANNEXE - Publications		297

CHAPITRE I

PROBLEMATIQUE SCIENTIFIQUE : UTILISATION DES TERRES RARES DANS LES MINERAUX DES GISEMENTS D'URANIUM , IMPLICATION SUR LE MODE DE DEPOT

1. Contexte économique de l'étude

Les événements tragiques récents survenus sur la centrale de Fukushima, au Japon ont fortement ébranlé la vision du nucléaire pour les années à venir. Certains pays de l'union Européenne émettent le désir d'abandonner l'énergie nucléaire d'ici à neuf ans. De nombreux débats s'ouvrent en France, en Belgique et en Italie. Le Japon annonce une politique d'efforts tournée vers les énergies renouvelables.

Cependant le rapport sur le marché de l'uranium rédigé conjointement par l'Agence de l'OCDE pour l'énergie nucléaire (AEN) et l'Agence internationale pour l'énergie atomique (AIEA), prévoit néanmoins une expansion à un rythme soutenu de cette source d'énergie. Selon ce rapport, la demande en uranium pour alimenter les centrales devrait s'établir entre 97 645 et 136 385 tonnes en 2035, contre 63 875 tonnes en 2010.

En effet bien que certaines réticences apparaissent, l'énergie nucléaire reste une option énergétique de grande échelle et à faible émission de CO₂. La Russie et les États-Unis se disent confiants dans leur parc nucléaire, bien que des mesures aient été prises pour renforcer la sécurité des centrales. Les États-Unis ont même autorisé la construction de nouveaux réacteurs début 2012.

Les fortes hausses en demande d'uranium prévues par les agences seront essentiellement alimentées par les besoins croissants en énergie des pays émergents, particulièrement en Asie. En effet, la Chine par exemple maintient un ambitieux programme nucléaire civil, d'abord par la construction de 26 réacteurs (IAEA, PRIS), mais également par le développement de filières parallèles telles que le Thorium.

Pour répondre à cette demande, les Ressources mondiales Raisonnablement Assurées (RRA) en 2009 en uranium connues s'élevaient à 5.4 Mt d'uranium (exploitable à moins de 130 \$/kg, source IAEA). Cependant, trois types de gisements seulement contiennent plus des trois quarts des ressources en uranium du monde, soit près de 4 Mt d'uranium : les gisements de type discordance, les gisements cuivre-or-oxyde de fer (IOCG, iron-oxide-copper-gold) et les gisements contenus dans les grès. Mais les productions actuelles d'uranium proviennent également d'autres types économiquement viables : conglomérat à galets de quartz, veines hydrothermales, volcanique, intrusif, métasomatique.

2. Les gisements d'uranium

Les dépôts d'uranium se forment à environ toutes les étapes du cycle géologique (Fig. I.1), de la différenciation magmatique aux processus de surface : métamorphisme, métasomatisme, hydrothermalisme, diagenèse de bassin, volcanisme (Dahlkamp 1993). Ils se sont formés depuis le néoarchéen jusqu'au quaternaire, et se retrouvent sur tous les continents.

Il y a plusieurs manières différentes pour classer les gisements d'uranium. La plupart des classifications de l'IAEA et des grandes compagnies minières sont assez similaires et comprennent entre 12 et 18 types de gisements. L'avantage de telles classifications est que le modèle de formation ou la localisation, peut être utilisé pour mieux définir les stratégies d'exploration. Ceci peut conduire à de nouvelles découvertes si le modèle utilisé permet d'identifier les zones susceptibles d'être économiquement viables des zones stériles. Le modèle le plus couramment utilisé (AEN et IAEA) regroupe les gisements d'uranium selon 16 catégories basées sur leurs caractéristiques géologiques. Mais les études les plus récentes tentent de regrouper les gisements selon leurs conditions de formation à travers le cycle géologique (Fig. I.1) (Cuney 2009).

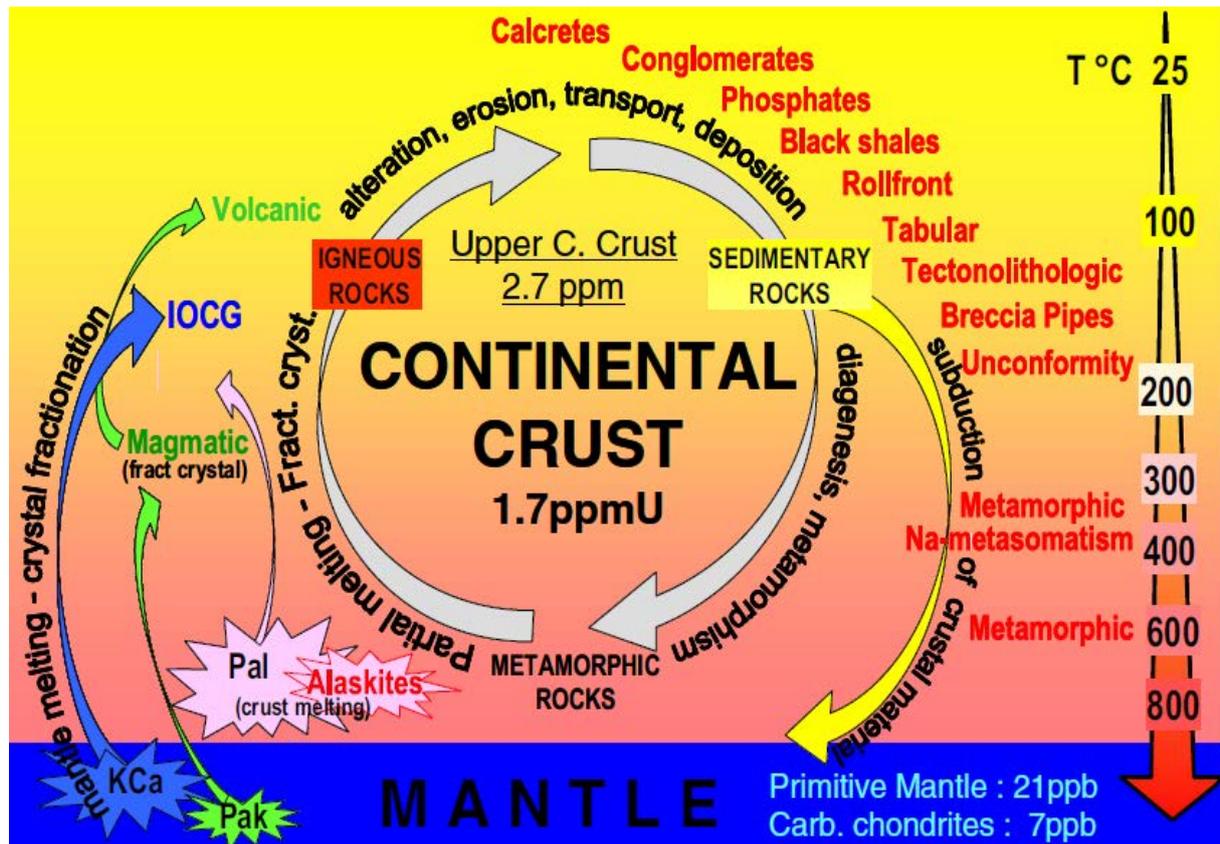


Fig. I.1 : Position des types de gisements d'uranium en relation avec les principaux processus de fractionnement durant le cycle géologique. Figure extraite de Cuney (2009)

2.a. Les gisements d'uranium relatifs aux processus de surface

Ces gisements correspondent aux concentrations en uranium épigénique formées durant la sédimentation ou l'érosion intracontinentale. On y trouve les paléoplacers. Ils correspondent à une accumulation détritique d'oxyde d'uranium dans un environnement fluvial ou fluvio-deltaïque (Mellor 1916). Ils représentent probablement les toutes premières concentrations d'uranium formées sur la terre, avec un exemple caractéristique en Afrique du sud daté à 3.4 Ga.

A l'extrême opposé en terme d'époque de formation, on y trouve les dépôts associés aux calcrètes qui se sont formés entre environ 2.5 Ma et l'actuel, par des processus d'évapotranspiration en milieu fluvial et climat aride.

2.b. Les gisements d'uranium synsédimentaires.

Ces gisements se sont formés durant la sédimentation en contexte de plateforme continentale et correspondent aux gisements associés aux schistes noirs et aux phosphorites.

Les dépôts associés aux phosphorites se sont formés majoritairement durant le Crétacé et jusqu'à l'Eocène en milieu de plateforme continentale peu profonde par précipitation d'oxyde d'uranium en condition réductrice. La plus grande production d'uranium de ce type de gisement provient de Phosphorites de Floride (Cathcart 1978).

Les dépôts associés aux schistes noirs se sont formés en milieu marin peu profond par adsorption d'uranium sur des composés organiques ou des minéraux argileux. Les plus importants dépôts de ce type se sont formés entre le Cambrien et l'Ordovicien, mais seul les Graptholite du Siliurien de Ronneburg-Gera (Allemagne) sont exploités pour ce type de gisement (Urban et al. 1995).

2.c. Les gisements d'uranium relatifs aux processus hydrothermaux

Ce groupe englobe une large variété de sous types différents. Ils se mettent en place en contexte épigénique à la suite de circulations fluides au travers de roches poreuses et/ou fracturées. Les fluides peuvent être d'origine et donc de composition variable, météorique, diagénétique, métamorphique.

Les gisements de type basale se forment dans des sables carbonatés fluviolacustres le long de paléo vallées incisées dans les roches de socle. Le tout est recouvert de basalte. L'uranium est lessivé des granites du socle, et précipité à nouveau dans les roches perméables (entre le socle et les basaltes imperméables) par réaction du fluide avec la matière organique de la formation. Le dépôt de Blizzard (Canada) est un exemple typique de ce type de dépôt (Boyle 1982).

Les dépôts d'uranium de type tabulaire se forment dans des couches gréseuses intercalées avec des horizons d'argiles imperméables. Des cendres volcaniques présentes dans les grès seraient la source de l'uranium. Dans la région de Grants (Colorado), où ce type de dépôt est présent, Hansley et Spirakis (1992) proposent que l'uranium soit transporté par des fluides expulsés de formations évaporitiques et déposé sur d'anciens dépôts d'humus de matière organique terrestre.

Les gisements de type Roll-front représentent le meilleur exemple de formation épigénique à l'interface d'un front d'oxydoréduction. La roche hôte déposée en milieu fluvio-lacustre, ou marin marginale, est en général plus jeune que l'Ordovicien. Un fluide météorique oxydant lessive l'uranium des formations granitiques ou volcaniques, et le redépose au contact de matériel réducteur présent dans la roche hôte (matière carbonée, sulfures...) (Finch et Davis 1985). Ces formations prennent des formes particulières en croissant sur une coupe verticale, et sinueuse sur une carte horizontale, le long de l'interface d'oxydo réduction.

Les gisements de type tectono-lithologique se forment également dans des grès mais la circulation de fluides est essentiellement contrôlée par des fractures. Les dépôts de la région d'Arlit (Niger) sont typiques de ce type de dépôts (Pagel et al. 2005).

Les brèches d'effondrement (Solution-Collapse breccia pipe) sont des colonnes d'effondrement verticales, formées dans les sédiments de plateforme marine du paléozoïque-triasique de la région du Grand Canyon au USA (Wenrich et Sutphin 1989). Des milliers de colonnes sont répertoriées mais seule une centaine est minéralisée.

Les gisements de type discordance sont les plus caractéristiques des dépôts diagénétiques-hydrothermaux. Ils sont essentiellement connus au contact entre le socle Archéen et les bassins sédimentaires mésoprotérozoïques. Bien que la source de l'uranium soit encore débattue (Fayek, et al., 2002a, Hecht et Cuney 2000) c'est un fluide de bassin, acide, oxydé, chargé en Na et Ca qui percole les minéralisations du socle et/ou du bassin, et dépose l'uranium au niveau de la discordance (Derome et al. 2005, Richard et al. 2010, Richard et al. 2012). Ce type de gisement sera décrit plus en détail dans le chapitre 3.

Les gisements d'uranium synmétamorphiques se forment durant la circulation de fluides métamorphiques dans des roches plissées fracturées. Les conditions les plus favorables correspondent aux faibles degrés de métamorphisme. Les veines du gisement de Mistamisk (Labrador, Canada) (Kish et Cuney 1981) et les dépôts de Kansanshi (Zambie) (Kribek et al. 2005) sont des exemples caractéristiques de ce type.

Les dépôts métasomatiques résultent d'une grande variété de processus allant de l'interaction avec un fluide magmatique exsolvé de granite peralkalin comme par exemple à Bokan Mountain (Alaska) (MacKevett 1963) à l'interaction avec des saumures de bassins de basses températures comme proposé pour les dépôts d'uranium de Valhalla (Australie) (Polito et al., 2009).

Les dépôts de type veines associés aux granites résultent du mélange entre un fluide météorique oxydé qui lessive les uraninites des granites, avec un fluide de bassin réducteur (Turpin et al. 1990). Les exemples les plus caractéristiques se retrouvent dans les granites peralumineux du carbonifère (massif central français) ou dans les roches métamorphiques hôtes (Erzgebirge) (Holliger et Cathelineau 1986, Kribek et al. 2009, Dolnicek et al. 2009).

Les minéralisations uranifères liées au volcanisme se présentent dans les alternances de roches volcaniques mafiques et felsiques avec des couches sédimentaires. La formation de gisements intéressants sur le plan économique nécessite une chambre magmatique de faible profondeur et active durant plusieurs millions d'années capable d'apporter le flux de chaleur nécessaire au maintien de cellules convectives. Le magmatisme peralcalin serait une excellente source d'uranium. Les gisements de la caldera de Streltsovkoïe (Russie) sont de loin les plus importants dépôts de ce type au monde (Ishukova, et al. 1991). Les magmas extrêmement fractionnés et fortement chargés en potassium et en fer associés au gisement IOCG d'Olympic Dam (Australie) semblent être également de très bonnes sources d'uranium qui ont probablement contribué à la mise en place de ce gisement (Hitzman, et al. 1992).

2.d. Gisements d'uranium formés par fusion partielle

De faibles concentrations d'oxyde d'uranium peuvent se présenter disséminées dans des granitoïdes. Ces granitoïdes sont intrusifs dans des roches sédimentaires qui elles, se métamorphosent jusqu'au faciès amphibolite et parfois subissent même la fusion partielle. Le dépôt d'uranium de Rössing en Namibie est le plus important de ce type de gisement (Berning, et al. 1976) Il est proposé que ce gisement soit formé par fusion partielle de roches métasédimentaires ou métavolcaniques riches en minéraux porteurs d'uranium (Cuney 1982).

2.e. Gisements d'uranium formés par la cristallisation fractionnée.

Ce type de dépôt n'est connu que dans des complexes peralcalins. La forte solubilité de U, Th, Zr et des terres rares dans ce type de magma conduit à l'enrichissement en ces éléments dans la phase liquide silicatée durant la cristallisation fractionnée. Au final, il en résulte la cristallisation de minéraux complexes qui incorporent l'uranium. L'extraction de l'uranium de ces phases étant difficile et souvent coûteuse, ces gisements ne sont pas exploités.

Contrairement aux autres classifications (établie par l'IAEA par exemple) qui ne classent les gisements que par leur contexte géologique et n'apportent donc aucune information quant à leur mode de formation, cette classification a l'avantage de discriminer génétiquement les gisements d'uranium. En revanche très peu d'études permettent de faire un lien entre la géochimie des oxydes d'uranium et leurs modes de formation.

3. Substitution dans les oxydes d'uranium

3.a. La composition des oxydes d'uranium

Les oxydes d'uranium idéalement UO_2 , appelés uraninite pour la forme de haute température et pechblende pour la forme collomorphe de basse température, sont les minéraux les plus communs des gisements d'uranium. Les oxydes d'uranium sont capables d'incorporer une variété d'éléments en traces pouvant se substituer à l'uranium dans la structure cristalline lors de la croissance des minéraux (Cathelineau 1982a, Janeczek et al. 1996, Fayek et al. 1997). Ces éléments, Ca, Th, Y, terres rares, ont des rayons ioniques (Tableau I.1) voisins de U^{4+} expliquant leur substitution dans la structure du cristal.

Eléments	U^{4+}	Ca^{2+}	Th^{4+}	Y^{3+}	TR^{3+}	Zr^{4+}	Pb^{2+}
Rayons ioniques	0,10 nm	0,112 nm	0,105 nm	0,102 nm	0,116- 0,098 nm	0,084 nm	0,132 nm

Tableau I.1 : Rayons ioniques des éléments pouvant se substituer à l'uranium dans le réseau des oxydes d'uranium (Shannon, 1976).

Les éléments substitués dans les oxydes d'uranium varient en fonction de l'environnement de dépôt. La présence de certains de ces éléments pourrait donc démontrer la diversité des caractéristiques physico-chimiques des fluides minéralisateurs (Janeczek et Ewing 1992), ou le rôle des roches encaissantes comme source des minéralisations (Forbes et al. 1984). Cependant la composition des oxydes d'uranium est fréquemment modifiée par des rééquilibrages postérieurs au dépôt sous différentes conditions physico-chimiques, avec des fluides tardifs.

3.b. Les éléments des terres rares.

Comme défini par l'IUPAC, le groupe chimique des éléments des terres rares, abrégé ETR, se compose classiquement de 17 éléments : Sc, Y, et les 15 lanthanides, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb et Lu. Le Scandium et l'Yttrium sont considérés comme terres rares car ils ont tendance à présenter des caractéristiques chimiques comparables à celles des lanthanides. Sur les 15 lanthanides, le promethium est instable et n'existe pas dans la nature. Les 14 lanthanides stables restants ont des propriétés physico-chimiques très proches. Ils forment tous des ions de valence 3+ stables et sont de tailles (rayons ioniques) assez comparables (Tableau I.2).

ETR	Rayon (en nm)	ETR	Rayon (en nm)	ETR	Rayon (en nm)
La ³⁺	0,116	Eu ³⁺	0,107	Er ³⁺	0,1
Ce ³⁺	0,114	Gd ³⁺	0,105	Tm ³⁺	0,099
Pr ³⁺	0,112	Tb ³⁺	0,104	Yb ³⁺	0,0985
Nd ³⁺	0,11	Dy ³⁺	0,103	Lu ³⁺	0,0977
Sm ³⁺	0,108	Ho ³⁺	0,101		

Tableau I.2 : Rayon ionique (en nanomètres) des éléments des terres rares trivalentes, en coordination octaédrique avec l'oxygène (Shannon 1976).

Aussi le cérium et l'euporium possèdent d'autres valences que 3+, contrairement aux autres terres rares qui sont exclusivement trivalentes. Cette différence influe sur le comportement de ces deux éléments en fonction des conditions du milieu.

Le cerium est caractérisé par deux états de valence, 3+ et 4+ dépendantes de l'état redox. En condition réductrice Ce³⁺ est soluble et mobile comme les autres terres rares (à l'exception d'Eu). Ce³⁺ s'oxyde en Ce⁴⁺ lorsque les conditions deviennent oxydantes et engendrent la précipitation de CeO₂. Ce⁴⁺ est un élément qui est facilement incorporé dans la structure des zircons où il peut se substituer à Zr⁴⁺ qui possède un rayon ionique similaire (Ce⁴⁺ = 0.97 Å; Zr⁴⁺ = 0.84 Å) (Thomas, et al.2003).

L'euporium est caractérisé par deux états de valence également, 2+ et 3+. En condition oxydante Eu³⁺ est soluble et mobile comme les autres terres rares (à l'exception de Ce). Eu³⁺ se réduit en Eu²⁺ lorsque les conditions deviennent fortement réductrices. Dans un liquide de composition granitique en condition réductrice, Eu²⁺ se substitue au calcium (Ca²⁺) des plagioclases (Weill et Drake 1973).

Les éléments des terres rares et l'Yttrium sont des substituants communs dans les oxydes d'uranium, avec des concentrations allant de quelques ppm à 3-4 % poids de sesquioxydes (TR₂O₃) dans le cas de substitutions d'éléments du réseau (Janeczek et Ewing 1992, Foord et al. 1997).

L'incorporation des éléments des terres rares dans les oxydes d'uranium est particulièrement intéressante pour deux raisons majeures : i) leur rayon ionique proche de celui de l'U⁴⁺ leur permet de se substituer facilement à l'uranium lors de la croissance du minéral, ii) ils sont assez insensibles aux changements de condition redox (sauf pour Ce et Eu) et subissent donc peu de modifications après la cristallisation. Cependant toutes les terres rares ne réagissent pas exactement de la même manière lors de leur incorporation dans la structure des cristaux. Les différences de comportement sont dues à une faible décroissance de leur rayon ionique avec l'augmentation de leur numéro atomique (Tableau I.2). Ainsi les spectres de concentrations en terres rares normalisées aux valeurs des chondrites présenteront un fractionnement des terres rares les unes par rapport aux autres. L'abondance et le fractionnement des terres rares permettent donc d'apporter des informations sur les conditions de dépôt des oxydes d'uranium.

3.c. Les autres éléments de substitution

Le plomb est l'élément le plus présent dans les oxydes d'uranium dû à la formation progressive de plomb radiogénique par désintégration de l'uranium. De ce fait, il existe une relation entre la quantité de plomb radiogénique (Pb^*) présente dans l'oxyde d'uranium et l'âge de formation du minéral.

$$Pb^*_t = Pb_0 + U_t (e^{\lambda t} - 1)$$

où λ est la constante de désintégration de l'élément radioactif (Tableau I.3), et Pb_0 est la quantité de plomb primaire à $t=0$.

isotope père	isotope fils	λ (année ⁻¹)
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	1,55E-10
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	9,85E-10
²³² Th	²⁰⁸ Pb	4,95E-11

Tableau I.3 : Valeurs des constantes de désintégration λ pour les systèmes isotopiques radioactifs U-Pb.

En réalité, cette relation ne donne pas forcément l'âge de cristallisation primaire du minéral, mais plutôt l'âge du dernier événement qui a permis la mobilisation du plomb. En effet le plomb qui a un rayon ionique plus important que l'uranium (Tableau I.1), induit une contrainte significative sur la structure du minéral hôte. Le plomb aura donc tendance à quitter la structure à la moindre altération (Finch et Murakami 1999). Ce faisant les concentrations en plomb vont changer. L'âge obtenu ne sera plus celui de la cristallisation primaire du minéral.

Ca et Th sont des éléments aussi couramment rencontrés dans les oxydes d'uranium (Janeczek et Ewing 1992).

Le thorium est présent en tant qu'élément majeur dans les uraninites, mais n'est qu'à l'état de trace dans les pechblendes (Cathelineau 1982a). De plus dans les magmas peralumineux le thorium se substitue aux éléments des terres rares dans la monazite. Ces minéraux ont une faible solubilité dans ce type de magma et cristallisent donc les premiers. Au contraire, les uraninites qui cristallisent tardivement dans ce type de magma, sont donc appauvries en thorium. En revanche dans les magmas, calco-alcalins, potassiques ou peralcalins, Th et U se concentrent simultanément dans les liquides résiduels. Les uraninites qui cristallisent aussi tardivement sont donc dans ce cas enrichies en thorium par rapport au liquide primaire (Cuney et Friedrich 1987).

Le calcium est beaucoup moins concentré dans les uraninites magmatiques (0,5% poids, Frondel, 1958) que dans les oxydes d'uranium hydrothermaux (jusqu'à 5 à 6 % poids de CaO, (Frondel 1958)). Ca^{2+} serait incorporé lors de la cristallisation et pourrait compenser la présence de U^{6+} . D'autre part, lors des processus d'altérations hydrothermales post cristallisation, il pourrait également compenser la charge en remplacement de Pb^{2+} (Finch et Murakami 1999).

D'autres éléments ont été identifiés et analysés dans les oxydes d'uranium : Si, P, Al, Mg, Na, K (Frondel 1958, Janeczek et Ewing 1992). Les rayons ioniques de ces éléments ne leur permettent pas de se substituer de façon importante dans la structure de l'uraninite. Par contre leurs concentrations peuvent être plus importantes dans la pechblende. Ces éléments sont généralement incorporés lors d'altération de l'uraninite. Parfois ils peuvent former d'autres formes d'oxyde d'uranium (coffinite, $USiO_4$, nyngoite, UPO_4 et brannerite, UTi_2O_6) et se présenter sous formes de microcristaux inframicrométriques inclus ou au joint de grains d'uraninites, telles que certaines études ont pu démontrer (Fayek et al. 1990, Finch et Murakami 1999).

3.d. L'altération oxydante des oxydes d'uranium

L'altération des minéraux accessoires porteurs d' U^{4+} enrichit les fluides en uranium par oxydation de l'ion U^{4+} en ion uranyle UO_2^{2+} (dans lequel l'uranium est sous forme 6+). L'uranyle est très mobile sous condition oxydante, et peut former plus de 40 complexes avec des anions : hydroxyles, carbonates, sulfates, chlorures, phosphates, fluorures et silicates (Langmuir 1978). Les complexes d'uranyle-carbonates dominant à fort pH. Les complexes avec des phosphates dominant à pH neutre et les complexes avec des sulfates et chlorures dominant à pH acide. La précipitation de l'uranium dans la plupart des gisements est due à une diminution de la fugacité de l'oxygène résultant de l'interaction du fluide oxydé porteur d'uranium avec des matériaux réducteurs (matières carbonées sous différentes formes) (Michel Cuney 2009).

4. Bilan des études déjà réalisées en analyse de terres rares sur les uraninites

4.a. Historique

L'étude des terres rares dans les minéraux a été initiée par Goldshmidt et Thomassen (1924). Ils ont démontré qu'il y avait un fractionnement entre les terres rares lourdes, intermédiaires et légères, que l'on pouvait observer dans certains minéraux (apatite, monazite, sphène ...). Puis Davis (1926) a pu mettre en évidence que les uraninites contenaient d'importantes quantités d'éléments très divers et notamment les terres rares. Frondel (1958) a montré que l'oxydation de U^{4+} en U^{6+} se passe sans destruction de la structure cristalline. Ainsi, les éléments incorporés dans la structure avaient de fortes chances de rester dans le réseau même après altération par oxydation.

Plus tard, la détermination des ETR dans les oxydes d'uranium (Fryer et Taylor 1987, Pagel 1987, Maas et McCulloch 1990, Hidaka et al. 1992) a permis de montrer que le fractionnement entre les terres rares légères (abrégé de l'anglais LREE) (La, Ce, Pr, Nd) intermédiaires (abrégé de l'anglais IREE) (Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) et lourdes (abrégé de l'anglais HREE) (Er, Tm, Yb, Lu) sur un spectre de terres rares normalisé aux chondrites, était très dépendant de l'environnement et des conditions de dépôt des minéralisations.

Mais ces études étaient limitées par : le faible nombre de données analytiques, les faibles sensibilités et exactitudes des analyses dues aux limitations instrumentales de l'époque, le manque de discernement entre les différentes générations d'oxyde d'uranium présent dans les échantillons. En effet, toutes ces études se basent sur des analyses globales d'oxydes d'uranium polygéniques.

L'analyse des terres a connu un tournant décisif par le développement récent de techniques d'analyse ponctuelle à haute résolution telle que la sonde ionique ou SIMS (secondary ion mass spectrometer) (Bonhoure et al. 2007).

4.b. Le spectre de terres rares signature du type de dépôt

Les études les plus récentes utilisant des techniques ponctuelles telle que la sonde ionique (Takahashi et al. 2002, Bonhoure et al. 2007, Mercadier et al. 2011a) pour l'analyse des terres rares dans les oxydes d'uranium, ont permis d'établir une large base de données concernant la distribution des ETR dans les dépôts d'uranium majeurs pour lesquels les conditions de genèse sont maintenant raisonnablement bien connues.

A l'heure actuelle les oxydes d'uranium de 18 gisements répartis sur l'ensemble du globe ont été analysés pour leur contenu en terres rares de manière ponctuelle, incluant les plus importants gisements du monde et couvrant 6 des principaux types de gisements : intrusif, synmétamorphique, veine, discordance volcanique et Roll-front (Fig. 1.2) (Mercadier et al. 2011a).

Chaque type de gisement semble caractérisé par un spectre de terres rares normalisé aux chondrites qui lui est spécifique. Cette diversité des signatures en ETR peut être reliée à la variabilité des processus de dépôts, et des contextes géologiques.

En effet deux gisements qui présentent la même signature en terres rares peuvent donc être caractérisés par des conditions génétiques similaires. Ces résultats apportent une contribution majeure pour la compréhension des modèles génétiques des grands gisements Canadien et Australien (Cuney et Kyser 2008). Dans ces deux districts, des gisements d'uranium sont présents dans les formations du socle et du bassin recouvrant le socle. Dans le bassin d'Athabasca (Canada), Fayek et Kyser (1997) proposaient deux modèles génétiques différents pour le gisement du socle et du bassin.

Les études récentes des terres rares par technique ponctuelle (Bonhoure et al. 2007, Mercadier, et al. 2011a) montrent des spectres ETR normalisés aux chondrites identiques pour les deux districts et pour les deux types de localisation, de socle et de bassin. Ceci pourrait indiquer des conditions de formation similaires et donc un modèle génétique unique.

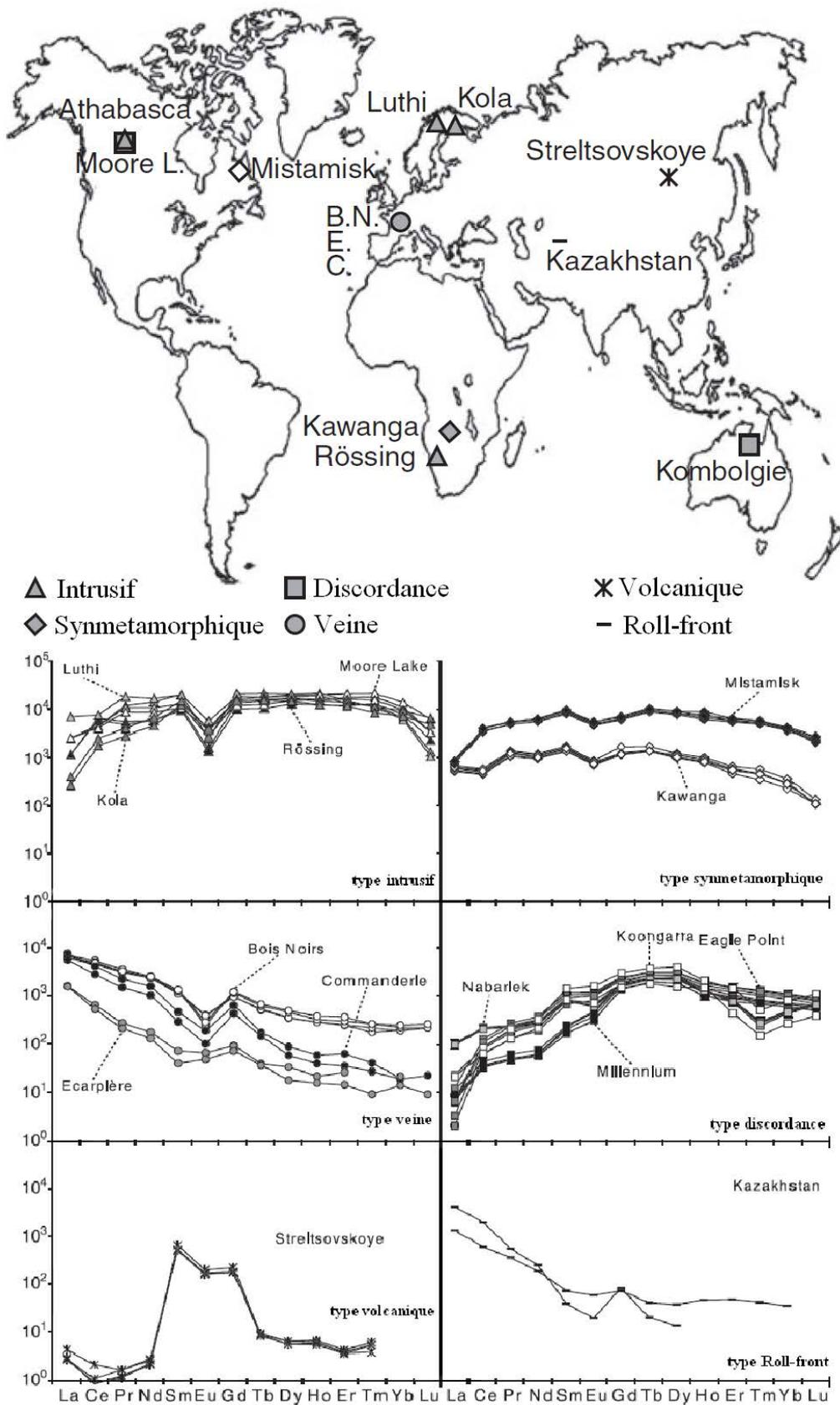


Fig. I.2 : A gauche localisation géographique des gisements d'uranium étudiés. A droite, spectres de terres rares normalisés aux chondrites des oxydes d'uranium de 6 types de gisements différents. Figure modifiée de(Mercadier et al. 2011a).

4.c. Contrôles de l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium.

4.c.1. *Contrôle cristallographique et thermique*

Au dessus de 350°C la structure des uraninites semble suffisamment dilatée pour permettre l'incorporation de grandes quantités de terres rares sans fractionnement ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}\approx 1$) ce qui se manifeste par un spectre de terres rares « plat ». Celui-ci s'observe pour les gisements intrusifs et syn-métamorphiques (Fig. 1.2). L'anomalie en Eu reflète la cristallisation de plagioclases pour les gisements de type intrusif (Cuney 2010).

En dessous de 350°C la concentration totale en ETR diminue et un fractionnement entre les terres rares apparaît du à un contrôle de la structure cristalline. L'uraninite incorpore préférentiellement les terres rares qui possèdent un rayon ionique proche de celui de l'uranium, à savoir les terres rares intermédiaires, au détriment des terres rares lourdes et légères. On observe alors un spectre dit en « cloche ». Une anomalie en Eu est possiblement observable probablement du fait de conditions réductrices de mise en place de ces oxydes d'uranium.

4.c.2. *Autre élément de contrôle*

Dans les dépôts de type discordance, la cristallisation cogénétique de minéraux d'alumino-phosphate-sulfate (APS) riches en terres rares légères, atténue asymétriquement l'incorporation de ces éléments dans la structure des oxydes d'uranium. Le spectre en « cloche » des oxydes d'uranium des gisements de type discordance sont donc plus fortement appauvris en terres rares légères qu'en terres rares lourdes.

4.c.3. *Contrôle de la source*

Pour les dépôts de type veine et de roll-front, le spectre des terres rares normalisées aux chondrites est très fractionné et montre un fort enrichissement en terres rares légères par rapport aux intermédiaires et lourdes. Cette forme mime celle obtenue sur les minéraux sources supposés, comme la monazite. Ceci indique un contrôle par la source des terres rares en dépit des différents contextes géologiques des deux types de dépôts. Cette hypothèse suppose qu'il n'y a pas de fractionnement majeur entre les minéraux sources lessivés, le fluide qui transporte les ETR et la cristallisation des oxydes d'uranium.

4.c.4. *Contrôle de la source versus contrôle cristallographique*

Les conditions qui permettent la transition entre un contrôle cristallographique (discordance, et synmétamorphique) et un contrôle de la source (veine et rollfront) sur le spectre des terres rares des oxydes d'uranium hydrothermaux sont encore inconnues.

En effet, les gisements de types discordance, veine et roll-front se forment tous les trois à basse température et supposent la monazite comme source. Ces paramètres préfigurent normalement une même forme de spectre de terres rares, ce qui n'est pas le cas. Une différence existe dans la composition des fluides de dépôt qui sont très salés (25-35 % poids NaCl) pour les gisements de types discordance et synmétamorphique, alors qu'ils sont peu salés (0-8 % poids NaCl) pour les gisements de types veines et roll-front. La salinité du fluide semble donc avoir un rôle important sur les signatures en terres rares. Cependant son importance lors du lessivage des minéraux sources, du transport et du dépôt des oxydes d'uranium est encore inconnue. Des questions importantes concernent le rôle des ligands et spécialement des chlorures dans les fluides très salés.

5. Pourquoi l'analyse ponctuelle

Le fractionnement des terres rares permet de contraindre certains processus géochimiques associés à la genèse de différents types de minéralisations. (Condition redox, sources, conditions P-T...). En effet la composition en ETR des oxydes d'uranium peut avoir plusieurs causes. Elle peut refléter la composition du fluide de dépôt, (qui lui même peut être l'empreinte de la roche source) ou, elle peut avoir été modifiée par l'altération des oxydes d'uranium sous l'effet de fluides tardifs chimiquement différents des fluides de dépôt. L'incorporation tardive de ces éléments dans l'oxyde d'uranium est facilitée par les variations de la taille des réseaux des oxydes d'uranium. Ces variations sont dues, i) à la présence d'impuretés (Ca, Pb,...) dont les rayons ioniques parfois très différents induisent de fortes contraintes sur la structure, ii) aux différents états d'oxydation sous lesquels l'uranium lui-même peut se trouver, iii) aux dégâts causés à la structure par le rayonnement α (Janeczek et Ewing 1992).

Les oxydes d'uranium (et même plus généralement tous les minéraux associés aux gisements) dans lesquels les analyses en terres rares sont réalisées, ont souvent, pour ne pas dire toujours, une histoire génétique complexe et polyphasée. Ils peuvent s'être formés lors de plusieurs cristallisations successives et peuvent faire l'objet d'altérations. L'environnement ne permettant pas toujours la formation de grands cristaux, ces phénomènes affectent des minéraux de petites tailles (parfois micrométriques).

Les techniques d'analyse globale qui consistent à broyer finement un échantillon de roche pour l'analyser dans sa totalité ne permettent pas de faire des distinctions entre les différents phénomènes qui l'ont affecté. L'information obtenue intègre alors l'ensemble des signatures chimiques que possède l'échantillon en question. L'analyse *in situ* localisée permet de cibler précisément (à l'échelle de quelque micromètre) une zone spécifique d'un échantillon pluriphasé, supposé représenter une phase de cristallisation. Ainsi plusieurs signatures chimiques propres à plusieurs phénomènes peuvent être identifiées et discriminées à partir d'un seul échantillon.

5.a. La spectrométrie de masse à ionisation secondaire

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) consiste à bombarder la surface de l'échantillon avec un faisceau d'ions, en général O^- , O^+ , Ar^+ , Cs^+ . Ce système est couplé à un analyseur à rayon de courbure et doté d'un multi-collecteur. Les sondes ioniques les plus récentes (IMS 1280 cameca) ont un pouvoir de résolution de masse supérieur à 40000. Ce système permet en outre de discriminer les isotopes d'un même élément et les isotopes à masse comparable de deux éléments chimiques distincts. C'est d'ailleurs dans cet objectif que ce système a été conçu. Théoriquement tous les éléments et leurs isotopes peuvent être analysés par SIMS.

C'est le développement de cette technique d'analyse ponctuelle qui a permis les études des terres rares de manière fine (Bonhore et al. 2007) tel que décrit précédemment (Fig. I.2).

Cependant la sonde ionique est un instrument assez lourd à utiliser pour des analyses en routine, et difficile à optimiser.

- i) Les échantillons nécessitent un excellent polissage et une métallisation à l'or pour obtenir une surface conductrice.
- ii) La durée d'analyse pour chaque analyse localisée est d'environ deux heures, suivie par une déconvolution du signal complexe
- iii) En raison d'effet de matrice, le calibrage doit être effectué sur un matériau de composition similaire (dans notre cas un oxyde d'uranium de composition parfaitement connue)
- iv) Il existe certaines interférences, notamment d'oxydes de terres rares légères (LaO , CeO et NdO) qui masquent l'analyse de certaines terres rares lourdes. Les concentrations en Gd et Yb ne peuvent pas être obtenues par technique SIMS.

5.b. L'avènement de l'ablation laser

Depuis ces deux dernières décennies un nouvel outil d'analyse moins coûteux et plus simple d'utilisation a fait son apparition. Il s'agit de l'ablation laser couplé à un spectromètre de masse.

5.b.1. Principe et performance

Le principe d'un laser pulsé est d'envoyer de l'énergie sur la surface d'un échantillon pour rompre les liaisons covalentes. La matière se sépare en particules puis, est transportée jusqu'à une torche à plasma qui l'atomise et l'ionise. Les ions ainsi formés peuvent être sélectionnés par différents systèmes puis détectés.

Les premières utilisations d'un laser couplé à un ICP-MS (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) ont été publiées en 1985 (Gray 1985) peu de temps après l'installation des tous premiers ICP-MS commerciaux en 1984. Quelques années après, Jackson et al. (1992) démontrent le potentiel de la technique pour la détermination quantitative d'éléments en trace dans les objets géologiques. La facilité d'utilisation convainc rapidement l'ensemble de la communauté scientifique et la technique est progressivement utilisée dans divers laboratoires.

Depuis, ces premiers tests, la qualité des résultats s'est grandement améliorée. Les améliorations portent sur les spectromètres de masse et les lasers. Les études expérimentales améliorent la qualité du transport du matériel ablaté, du signal et de son traitement (Longerich et al. 1996, Gunther et Heinrich 1999, parmi d'autres). De plus il existe actuellement des systèmes LA-ICP-MS « clé en main » dont le couplage déjà validé permet de passer rapidement aux analyses souhaitées.

Il a été démontré que certaines longueurs d'ondes utilisées, notamment 193 nm des lasers Eximer ArF permettent de limiter au mieux le fractionnement entre les éléments durant l'ablation (Gunther et al. 1997, Guillong, et al 2003). Certains développements récents soulignent l'utilisation de lasers femtosecondes, dont le temps d'interaction laser-matière est 10 000 fois plus court que pour les lasers nanosecondes. Ceci permet de limiter l'effet de fusion de l'échantillon observable sous les lasers nanosecondes et réduirait donc d'autant le fractionnement des éléments (Poitrasson et al. 2005, Koch et al. 2006). Ces nouvelles générations de laser n'étant encore qu'en phase expérimentale, il n'existe pas à l'heure actuelle de systèmes commerciaux équipés de cette technologie.

Il existe à l'heure actuelle, une multitude de types d'analyseurs d'éléments. Les plus connus étant le secteur magnétique et le quadripôle. Le choix de l'instrument dépend (en dehors du prix) des analyses souhaitées.

Le quadripôle

Le quadripôle permet une analyse rapide d'une multitude de masses assez éloignées. Les détecteurs actuels utilisés sur les spectromètres quadripolaires permettent un « glissement » automatique entre 2 modes de détection (digital et analogique). L'un servant aux détections de faibles concentrations (digital ou ion counting, qui permet de voir 1 coup par seconde) et l'autre aux détections de fortes concentrations (analogique, qui permet de voir jusqu'à 1 billion de coups par seconde). Ce système sert essentiellement à l'analyse de concentrations en éléments traces et majeurs. En revanche, sa résolution en masse est limitée, ce qui ne permet pas de discriminer certains isotopes des interférences aux masses proches.

Les nombreuses études expérimentales récentes sur les spectromètres de masse quadripolaires ont permis d'améliorer grandement la qualité des résultats obtenus: ajout d'une cellule de collision réaction à H₂ ou He pour éliminer certaines interférences inhérentes aux torches à plasma, utilisation d'un mélange He-Ar pour optimiser le transport des matériaux d'ablation (Gunther et Heinrich 1999); couplage d'un standard externe et interne pour la quantification, détermination des équations de calcul pour la quantification des concentrations et des limites de détection (Longerich et al. 1996, Heinrich et al. 2003).

Le secteur magnétique

Le secteur magnétique quant à lui ne permet pas une grande amplitude en masse, mais chaque isotope peut être très clairement distingué des interférences qui lui sont proches grâce à l'excellente résolution en masse de ce système. Un secteur électrostatique permettant une meilleure focalisation du flux de matière est très souvent couplé au secteur magnétique, on parle alors de spectromètre 'double-focussing'. Les spectromètres à secteur magnétique quels qu'ils soient, peuvent de plus, être couplés soit à un détecteur simple, soit à plusieurs détecteurs (appelés multicollecteur). Ce dernier cas permet de mesurer simultanément les intensités de plusieurs isotopes. Ce système servira d'avantage à l'analyse des isotopes d'un même élément.

Notre étude portant sur le développement et l'utilisation d'un spectromètre de masse quadripolaire, nous ne détaillerons pas d'avantage les possibilités liés à l'utilisation d'un spectromètre à secteur magnétique ou double-focussing.

5.b.2. Analyse des solides (domaine d'application)

Depuis quelques années, le système LA-ICP-MS semble trouver une place dans toutes les sciences appliquées ou fondamentales.

Biologie médecine

Le système LA-ICP-MS est utilisé par exemple en médecine pour montrer l'intoxication aux métaux lourds au cours d'une vie (Pt, Hg) par des analyses localisées sur des cheveux humains (Stadlbauer et al. 2005). De la même manière des tissus de reptiles ont été analysés pour montrer son exposition à des contaminants (Jackson et al. 2003). Les conditions environnementales peuvent également être révélées par l'analyse localisée réalisée sur des dents (Ghazi et al. 2000, Lee et al. 1999, Kang et al. 2004). Les analyses par LA-ICP-MS ont aussi montré un grand intérêt pour l'analyse de comprimés pharmaceutiques (Lam et Salin 2004).

Sciences environnementales

Les politiques actuelles accordent une grande importance au suivi des pollutions. Une fois de plus le système LA-ICP-MS est un outil de choix pour ces études. Par exemple, les pollutions par le mercure des sédiments de la baie de Minamata (Japon) ont pu être évaluées par LA-ICP-MS (Tao et al. 2002). Mais les sédiments ne sont pas les seuls indicateurs de pollution. L'analyse des cernes ou des écorces d'arbres par LA-ICP-MS s'avère être un excellent indicateur de contamination (Pearson et al. 2005). Il en est de même pour les feuilles, mousses et lichens (Punshon et al. 2004). De plus l'étude des contaminations peut se réaliser à différentes échelles de temps. L'analyse par LA-ICP-MS de carottes de glace provenant des régions polaires peut indiquer des contaminations atmosphériques à certaines époques (Reinhardt et al. 2003). En milieu aquatique l'ablation laser ICP-MS est très utilisée dans l'analyse de bio matériaux tels que les coquilles, les coraux (Sinclair et McCulloch 2004). LA-ICP-MS sert donc à l'analyse d'éléments indicateurs de pollution (Cu, Zn, Pb, Hg,) (Richardson, et al. 2001, Tao et al. 2002), mais aussi d'indicateurs climatiques (Mg, Sr pour la température) (Lazareth et al. 2003).

Sciences des matériaux

Le système LA-ICP-MS s'utilise de plus en plus pour la caractérisation de matériaux de haute pureté comme les semi-conducteurs ou les isolants ou même certains alliages (Gruhl et al., 2005). Il est également utilisé pour effectuer des contrôles de qualité par les industries (Kogan, et al. 1994, Leach et Hieftje, 2002). De la même façon cette technique commence à être employée pour déterminer la composition des gemmes (Abduriyim et Kitawaki 2006). Dans certains pays, les analyses par LA-ICP-MS de peintures de voitures ou de morceaux de verres sont considérés comme des preuves légales lors de crimes, vols ou accidents (Deconinck et al. 2006, Trejos et Almirall 2005) L'analyse des peintures de tableaux d'artistes peut aussi être utilisée pour authentifier les œuvres (Smith et al., 2005).

Géologie

De par sa grande facilité d'utilisation, ses très bonnes résolutions spatiales, ses hautes sensibilités aux éléments traces et les faibles préparations des échantillons requises, c'est en géologie que le couplage LA-ICP-MS trouve son plus grand succès. De très nombreux matériaux ont déjà fait l'objet d'analyses des éléments traces par LA-ICP-MS : météorites (Hirata et Nesbitt 1997), verres volcaniques, (Perkin et al. 1997), marbres (Ulens et al. 1994), sédiments et tous les organismes associés (bivalve, corail, etc...) (Rauch, et al. 2006, Sinclair et McCulloch 2004, parmi beaucoup d'autres).

Un grand nombre de minéraux ont également fait l'objet d'études par LA-ICP-MS tels que les zircons (Jackson et al. 1992, Perkins, et al. 1992), les plagioclases (Pearce et al. 1992), les amphiboles (Bea et al. 1996), les monazites (Poitrasson, et al. 1996), les clinopyroxènes (Fryer, et al. 1995, Gunther et al. 1997), les olivines (Eggins, et al. 1998), les grenats (Gunther et al. 1997, Jackson et al. 1992) et bien d'autres encore.

De plus les analyses ne nécessitant pas de placer l'échantillon sous vide, l'analyse de poudres compacté peut être réalisée facilement (Perkins, et al. 1993, notre étude chapitre 2).

Aussi, la bonne résolution spatiale permet d'analyser de très petits objets inclus dans des matrices diverses telles que les inclusions fluides qui elles mêmes peuvent être d'origines très variées : fluides hydrothermaux-magmatiques (Heinrich et al. 1999, Audetat et Pettke 2003, Leisen et al. 2012) fluides métamorphiques (Klemm et al. 2007) et fluides de bassins sédimentaires (Luders et al. 2005, Richard et al. 2011).

Les derniers couplages de lasers à des spectromètres de masse multicollecteur double-focusing qui permettent de déterminer la composition isotopique des matériaux a conduit à l'utilisation de cette méthode pour des études géochronologiques, comme par exemple la datation de zircons (Kuhn et al. 2010, Jackson et al. 2004).

5.b.3. L'utilité de l'ablation laser pour les gisements d'uranium

Bien que l'émergence du système LA-ICP-MS soit très récente, il n'est pas imprudent de dire que la technique est devenue suffisamment mature pour permettre désormais de se focaliser sur les découvertes qu'elle peut apporter plutôt que sur le développement de la technique elle-même.

Avec l'installation des premiers LA-ICP-MS « clé en main » les premières applications commencent à émerger. Cependant, le passage du stade expérimental à celui de l'application reste un point sensible pour lequel une attention particulière est nécessaire. La technique étant encore jeune, et le monde de la géologie très vaste, beaucoup de tests et de validations restent à faire.

L'ablation laser-ICP-MS a par exemple peu été utilisée pour la compréhension de la formation des gisements d'uranium par l'analyse des minéraux des gisements et des fluides associés. Alors que la complexité de ces dépôts nécessite le recours à des techniques analytiques localisées ayant une résolution spatiale comprise entre 100 et 10 μm .

6. Objectifs scientifiques de la thèse.

Les gisements uranifères ont fait l'objet de nombreux travaux de recherche ces dernières années faisant intervenir de nombreuses techniques analytiques et permettant d'obtenir des informations essentielles pour l'estimation de leurs conditions de formations.

Il a été suggéré que la forme des spectres ETR normalisés aux chondrites des oxydes d'uranium (analyse globale ou analyse localisée par SIMS) pouvait être caractéristique d'un type de gisement. Cependant des questionnements scientifiques restent encore à documenter :

-Les signatures géochimiques et la forme des spectres ETR des oxydes d'uranium permettent-elles de différencier les différents types de gisements ?

-Quelles sont les combinaisons des facteurs physico-chimiques susceptibles d'aboutir aux signatures obtenues dans les différents gisements ?

-Les signatures géochimiques en ETR évoluent-elles dans le temps au sein d'un même gisement ?

-Quelles conséquences sur les modèles génétiques peuvent être dégagées de cette information géochimique ?

Le caractère souvent polyphasé de la formation des minéralisations uranifères exige de disposer d'une méthode analytique localisée, à l'échelle de quelques dizaines de micromètres, permettant de connaître la teneur en éléments traces et en éléments des terres rares pour chaque épisode de dépôt d'une phase minérale ou de son altération. L'analyse des éléments des terres rares, souvent en faibles teneurs (< 10 ppm), demande donc une méthode présentant des limites de détection de l'ordre du ppm, voir plus basses. L'ablation laser couplée à un système d'analyse par ICP-MS (LA-ICP-MS) a été un des principaux outils utilisés dans ce travail de thèse.

L'objectif de la thèse est double

- Analytique : par le développement de l'analyse des éléments traces et des éléments des terres rares par LA-ICP-MS dans les oxydes d'uranium et certains minéraux associés tels que carbonates, phosphates et fluorine
- Géochimique : par l'interprétation combinée des teneurs en éléments des terres rares des minéraux analysés et des datations isotopiques des oxydes d'uranium

Ce mémoire de thèse comporte donc quatre parties :

- 1) L'étalonnage d'un système d'analyse LA-ICP-MS pour permettre une analyse in situ rapide des ETR dans les oxydes d'uranium des gisements et les minéraux associés (carbonate, fluorine, phosphate).
- 2) L'étude géochimique des éléments des terres rares et l'étude géochronologique (datation isotopique U/Pb localisée) des oxydes d'uranium de gisement bien connus associés à une discordance.
- 3) L'utilisation des ETR présents dans les oxydes d'uranium d'autres gisements :
i) les gisements de type magmatique représentent les premières préconcentrations d'uranium connues, ii) les gisements de type veine, représentatifs d'une altération hydrothermale des granites préconcentrés en uraninites iii) les gisements de type breccia pipe relativement unique en terme de genèse et de localisation.
- 4) Enfin une discussion des différents paramètres physico-chimique pouvant expliquer les signatures en éléments d'ETR et leur comportement dans les processus minéralisateurs est présentée en dernière partie de ce mémoire.

CHAPITRE II

PROTOCOLE D'ANALYSE.

1. Rappel des objectifs de ce chapitre

Les concentrations minérales recherchées ont souvent, pour ne pas dire toujours une histoire génétique complexe et polyphasée. Elles peuvent résulter de plusieurs cristallisations successives et peuvent faire l'objet d'altérations. Généralement, les conditions de précipitation des oxydes d'uranium ne conduisent pas à la formation de cristaux de grande taille bien individualisés mais au contraire à des cristaux de petites taille dont les différentes générations sont imbriquées génétiquement à l'échelle de quelques dizaines de micromètres, voir moins.

Par conséquent, les techniques d'analyses globales qui consistent à finement broyer un échantillon de roche pour l'analyser dans sa totalité, ne permettent pas de caractériser les différentes étapes de formation de la minéralisation. L'information obtenue est alors moyennée par l'ensemble des signatures chimiques de chaque génération présente dans l'échantillon.

L'analyse *In situ* localisée permet de caractériser la chimie, à l'échelle du micromètre, d'une zone spécifique d'un échantillon pluriphasé, supposée représenter un stade particulier de processus minéralisateur. Ainsi plusieurs signatures chimiques propres à plusieurs phénomènes peuvent être identifiées et caractérisées pour un seul échantillon. L'ablation laser-ICP-MS semble être un outil de choix pour ce type d'analyses de faibles concentrations à l'échelle du micromètre.

Mais l'ablation laser est un outil destructif qui limite considérablement la réalisation d'analyses *a-posteriori*. De plus pour obtenir des données quantitatives, la composition en éléments majeurs de l'échantillon doit être connue. Enfin la méconnaissance fine de la structure (zone d'altération de recristallisation) risque d'induire des erreurs lors de l'analyse (ablation de zones polyphasées, etc.). LA-ICP-MS ne peut donc pas être utilisé comme outil d'approche lors d'étude de nouveaux échantillonnages mais après une étude pétrographique détaillée des objets à analyser.

Pour que le travail réalisé soit le plus optimal possible il convient de réaliser une série d'analyses par d'autres techniques peu ou pas destructives avant de procéder à l'ablation laser.

De plus, bien que l'utilisation des LA-ICP-MS soit de plus en plus courante, certaines matrices minérales ont encore été très peu étudiées avec cette technique. C'est notamment le cas des oxydes d'uranium. Pour d'autres matrices, en revanche, les nombreuses études déjà réalisées ont tendance à se contredire, concernant la méthodologie des analyses. C'est le cas des carbonates, pour lesquels certaines publications affirment que le standard externe utilisé doit être de même composition que l'échantillon (Wei et al., 2008) alors que d'autres publications affirment que l'utilisation de verres synthétiques silicatés peut convenir (Xiaolin et al., 2009).

Dans ce chapitre seront présentées : i) les différentes techniques analytiques utilisées afin de caractériser pétrographiquement les minéraux à analyser ainsi que les techniques de datation, ii) le système d'ablation laser ICP-MS, iii) les protocoles élaborés pour l'analyses des terres rares par LA-ICP-MS dans différentes matrices minérales.

2. Etude texturale par microscopie optique et électronique à balayage

Les études préliminaires consistent à observer les lames minces ou sections polies par microscopie optique en lumière réfléchie. La réflectivité des oxydes d'uranium décroît avec la diminution du Pb dans la structure et l'augmentation de Ca, Si (Cathelineau, 1982a). Donc les zones les plus chargées en plomb sont les plus réfléchissantes. Sachant que le plomb s'échappe très facilement de la structure des oxydes d'uranium, à la moindre perturbation, les zones les moins altérées présentent un pouvoir réflecteur plus élevé.

Après ces études préliminaires en microscopie optique, des analyses en microscopie électronique à balayage (MEB) permettent de cartographier les zones préservées et les zones altérées des minéraux. Le mode électrons rétrodiffusés, permet d'obtenir des images d'une phase caractérisée par une masse atomique moyenne. Ces images sont exprimées en niveau de gris. Pour un même réglage de contraste, une zone à forte masse atomique moyenne, réfléchira davantage les électrons et apparaîtra ainsi plus claire qu'une zone à faible masse atomique moyenne. Les parties les moins altérées des oxydes d'U, fortement chargées en Pb, seront donc plus claires que les zones altérées où le Pb, de masse atomique élevée, est remplacé par des éléments de masse atomique plus faible (Si, Ca...). La microscopie électronique à balayage permet d'avoir une information qualitative sur l'hétérogénéité du matériel et sa texture.

Cette étude texturale préalable est indispensable pour guider l'analyse chimique élémentaire.

3. Microsonde électronique (microsonde de Castaing)

La composition chimique en éléments majeurs des oxydes d'uranium est obtenue par microsonde électronique Cameca SX100 aussi appelée microsonde de Castaing (en anglais *electron probe microanalyser* EPMA) au service du SCMEM de l'université Henri Poincaré de Nancy. Les mesures sont réalisées avec un courant primaire de 10 nA et une tension d'accélération de 15 kV, pour un diamètre de faisceau d'environ 1.5 µm. La microsonde électronique permet d'obtenir des données quantitatives (concentrations) pour des éléments suffisamment concentrés, (plusieurs centaines de ppm). La composition est donnée en pourcentage d'éléments (% oxydes, % poids ou % atomique). Les temps de comptage, standards, limites de détection et précisions sont donnés dans le Tableau II.4.

La microsonde électronique permet d'obtenir une analyse ponctuelle précise. Elle peut mettre en évidence des variations de composition en éléments majeurs de l'échantillon à l'échelle micrométrique. Cette étape est d'une importance capitale pour pouvoir appliquer par la suite, l'analyse des éléments traces et terres rares par ablation laser-ICP-MS.

élément	standard	temps de comptage (s)	limite de détection (ppm)	précision (% erreur)
Ca	wollastonite	10	470	0,07
U	UO2	20	1650	0,43
Th	ThO2	20	1350	0,11
Pb	PbCrO4	20	1000	0,37
Si	orthose	20	220	0,03
Fe	hématite	40	570	0,05
Na	albite	10	550	0,06
K	orthose	20	450	0,09

Tableau II.4 : Paramètres instrumentaux relatifs au programme d'analyse par sonde électronique cameca SX100 pour les oxydes d'uranium.

En effet, le calcul des concentrations en éléments traces et terres rares par LA-ICP-MS nécessite la connaissance de la concentration d'un élément de l'échantillon. Cet élément est appelé standard interne. Très souvent il s'agit de la concentration d'un élément majeur de la matrice, dans notre cas, déterminée à l'aide de la microsonde électronique. La précision des données et du repérage des analyses du standard interne par microsonde électronique gouvernera la précision des analyses par LA-ICP-MS.

De plus les concentrations en U-Th-Pb obtenues par microsonde électronique peuvent être utilisées pour le calcul d'âges chimique d'après l'équation de Bowles (1990), modifiée par Kister (2003). :

$$Pb = Th * \frac{208}{232} * (e^{\lambda_{232}t} - 1) + U * (206 * \frac{0.9928}{238.04} * (e^{\lambda_{238}t} - 1) + Pb * \frac{0.072}{235} * (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

Avec t l'âge de minéralisation de l'uraninite, et λ_{232} , λ_{235} , λ_{238} , les constantes de désintégration du ^{232}Th , ^{235}U et ^{238}U respectivement.

Pb, Th et U représentent les pourcentages massiques en plomb, thorium et uranium.

A ce niveau de l'étude, les textures des différentes minéralisations sont repérées, ainsi que la composition en éléments majeurs de chaque phase repérée. Alors l'utilisation d'un système LA-ICP-MS pour l'obtention des concentrations en éléments traces à l'échelle du micromètre peut être alors envisagée.

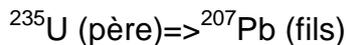
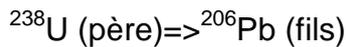
Sachant que la technique LA-ICP-MS est destructive, nous avons lors de notre étude décidé de réaliser auparavant des datations par sonde ionique sur les zones considérées. Ces âges isotopiques sont plus précis que les âges chimiques obtenus par les concentrations en U-Th-Pb par microsonde électronique. La sonde ionique étant une technique moins destructive que l'ablation laser, ces analyses ont été réalisées avant d'effectuer l'analyse des éléments traces à l'aide du système LA-ICP-MS.

4. Sonde ionique et datation

4.a. Principe de la datation isotopique

La composition isotopique en uranium et plomb des oxydes d'uranium permet de déterminer leur âge.

En effet, la désintégration de l'uranium conduit à la formation de plomb. Deux filiations isotopiques sont utilisées comme géo-chronomètres.



La désintégration de l'uranium aura pour conséquence : i) l'augmentation de la concentration des différents isotopes du Pb, ii) et la diminution des isotopes de U dans le minéral porteur de l'uranium, en fonction du temps après la formation du cristal de UO_2 . C'est la décroissance radioactive. Les rapports U/Pb peuvent donc s'exprimer en fonction du temps pour chacune des deux filiations.

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{206}\text{Pb}_0}{^{204}\text{Pb}_0} + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}_0} (e^{\lambda_{238}t} - 1)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \frac{^{207}\text{Pb}_0}{^{204}\text{Pb}_0} + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}_0} (e^{\lambda_{235}t} - 1)$$

L'utilisation des isotopes radiogénique pour l'obtention d'âge absolus suppose :

- i) Que le taux de décroissance est indépendant de tous facteurs physiques comme la température et la pression.
- ii) Que les processus chimiques ne peuvent pas changer le rapport isotopique d'un même élément (deux isotopes d'un même élément sont supposés chimiquement identiques).

La composition isotopique en élément fils créé (Pb) et père restant (U) à l'actuel, permet de quantifier le temps écoulé entre la formation du minéral initialement dépourvu d'éléments radiogéniques fils (Pb) et l'actuel.

Les âges isotopiques U-Pb obtenus sur des oxydes d'uranium sont interprétés sur des diagrammes Concordia exprimant les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ en fonction de $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (Fig. II.3). Sur de tels diagrammes, la courbe Concordia, graduée en temps, est définie comme le lieu géométrique des points d'âges concordant pour les deux géochronomètres (Wetherhill 1956).

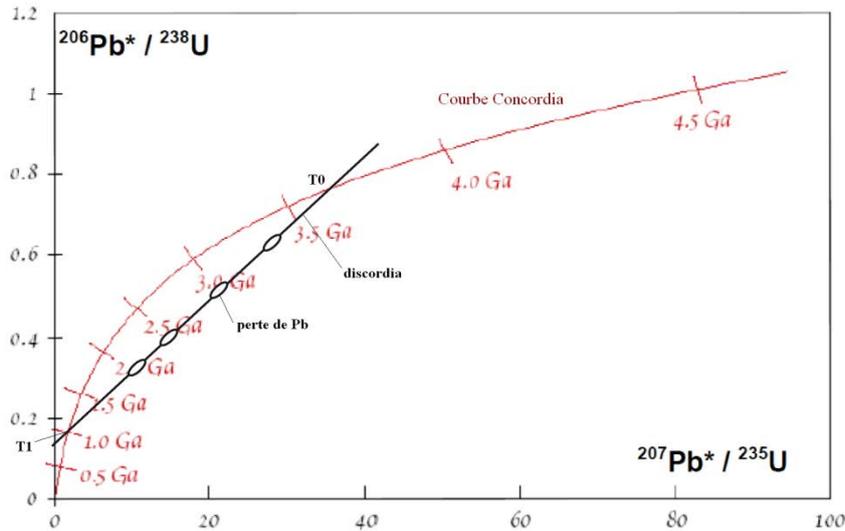


Fig. II.3 : Diagramme présentant la courbe Concordia qui est le lieu des points pour lesquels les deux méthodes donnent le même âge. La droite discordia noir est un exemple de perte de plomb à un instant T1 d'un minéral qui a cristallisé à T0.

Cependant des âges concordants ne sont que rarement obtenus pour les oxydes d'uranium. Plusieurs raisons permettent de l'expliquer.

- 1) Le rayon ionique de Pb^{2+} (1.29\AA) étant plus grand que celui de U^{4+} (1.06\AA), cet élément a tendance à quitter le réseau de UO_2 , ce qui entraîne une diminution des rapports $^{206}Pb/^{238}U$ et $^{207}Pb/^{235}U$. De plus, les oxydes d'uranium peuvent recristalliser très facilement lors de la circulation de fluides tardifs et les oxydes d'uranium recristallisés ne réincorporent pas le plomb radiogénique initial.
- 2) Les pertes de certains isotopes fils intermédiaires de la chaîne de désintégration sont également à prendre en compte (Ludwig 1979).
- 3) Plusieurs générations d'oxydes d'uranium peuvent coexister sur la zone analysée. Les rapports isotopiques mesurés représentent alors un mélange de différentes générations.

Les points obtenus sont alors discordants et peuvent être interprétés lorsqu'ils définissent une droite appelée discordia (Fig. II.3) seulement dans quelques cas simples.

- 1) Lorsque les pertes de plomb radiogénique sont récentes (Stern et al., 1966) ou par diffusion continue (Tilton 1960) ; l'intercepte supérieur de la discordia sur la Concordia définit l'âge de cristallisation. L'intercepte inférieur de la discordia passe alors normalement par l'origine ($T=0$).
- 2) Lors d'un événement de perturbation/altération ponctuel à un temps T1. La discordia interceptera la concordia en 2 endroits. L'intercepte supérieur définit l'âge de la cristallisation, l'intercepte inférieur définit l'âge de la perturbation (Fig. II.3).

- 3) Lorsque deux générations d'oxydes d'uranium sont mélangées, les points se répartissent linéairement entre les deux âges respectifs de chacune des deux générations. Ceci n'est valable que pour au plus deux générations et si aucune autre perturbation n'est survenue.

Si plusieurs de ces processus se sont produits aux cours de l'histoire de l'oxyde d'uranium analysé, les interprétations des âges sur le diagramme Concordia sont délicates.

Les valeurs des points mesurés ont une certaine erreur. En géochronologie, il existe un paramètre MSWD (Mean Square Weigthed Deviation) qui sert à mesurer l'écart de l'âge obtenu par rapport, i) à la précision des mesures utilisées, ii) à la dispersion des points utilisés. Si les mesures sont précises et s'alignent parfaitement, MSWD sera proche de 0. Au contraire, si les mesures sont imprécises ou si les points sont dispersés, MSWD sera plus grand.

Pour obtenir des âges isotopiques interprétables sur des oxydes d'uranium il faut que la zone analysée soit la plus homogène possible, afin d'éviter le mélange de données provenant de plusieurs générations ou de phase d'altération. L'analyse isotopique par sonde ionique justifie l'étude texturale préalable de la minéralisation au même titre que l'analyse par LA-ICP-MS.

4.b. Les oxydes d'uranium, une matrice difficile à dater.

Les oxydes d'uranium sont des minéraux complexes. Ils contiennent souvent de multiples éléments. Certains ont des rayons ioniques voisin de U^{4+} , comme Ca^{2+} , Y^{3+} , Th^{4+} et les terres rares 3+, d'autres de rayon ionique plus grand comme Pb^{2+} , ou plus petits comme Si^{4+} , Fe^{2+} , P^{5+} (Janeczek et Ewing, 1992). De plus, les oxydes d'uranium sont très sensibles aux perturbations environnementales telles que l'état redox ou la composition des fluides (disponibilité des ligands capables de transporter l'uranium). Les différentes altérations (ou dissolutions) se traduiront par une perte de plomb radiogénique au profit d'autres éléments. Ces variations de composition interviennent à l'échelle de la structure des oxydes qui est bien inférieure aux diamètres des faisceaux des sondes actuelles (quelques exemples sont donnés dans les chapitres suivants).

Pour toutes ces raisons, une attention particulière doit être apportée au choix des zones que l'on veut analyser.

4.c. Méthode d'analyse

La composition isotopique en U-Pb a été obtenue par microsonde ionique Cameca IMS -1270 par les services du CRPG de Nancy. Le protocole analytique pour la mesure des rapports isotopiques U/Pb dans les oxydes d'uranium est décrit par Holliger et Cathelineau (1986). Le faisceau primaire d'O₂⁻ est accéléré à 13 kV avec une intensité variant de 5 à 20 nA. Le faisceau d'ablation elliptique est d'environ 5*10 µm. La tension d'accélération des ions secondaires est de 10 kV. La résolution en masse est de 5000. 9 masses atomiques différentes (bruit de fond, ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb, ²⁰⁸Pb, ²³²Th, ²³⁸U, ²⁴⁸ThO et ²⁵⁴UO) sont mesurées par « peak switching » avec un temps de comptage de 4 secondes par masses (8 secondes pour ²⁰⁴Pb) et un temps d'attente de 1seconde (Deloule et al. 2002).

Les quantités de ²⁰⁴Pb et de thorium détectées étant négligeables, le rapport ²³⁵U/²⁰⁶Pb a été calculé en utilisant le rapport connu ²³⁸U/²³⁵U qui est de 137,88 et la valeur mesurée du rapport ²³⁸U/²⁰⁶Pb. Les intersections avec la Concordia ont été calculées avec le programme ISOPLOT (Ludwig, 1999). Les incertitudes sur les âges sont données à 1σ. Lors des mesures, un fractionnement instrumental des masses induit un biais qui favorise les isotopes légers (Shimuzu et Hart, 1981). Ce fractionnement est inférieur à 1‰ pour les isotopes du plomb (Deloule et al. 1986). Les corrections du plomb commun reposent sur la mesure de ²⁰⁴Pb, d'après la composition isotopique de Pb calculée par Stacey et Kramers (1975) pour l'âge de l'uraninite. Pour la plupart des échantillons, les rapports élevés de ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb (>10000) rendent la correction négligeable.

Le standard de référence pour ces mesures est une uraninite provenant du gisement uranifère de Katanga (Zambie) datée à 540±4 Ma (Cathelineau et al., 1990).

5. LA-ICP-MS

Les textures des minéralisations (Microscope optique et MEB), les compositions en éléments majeurs de chaque zone (sonde électronique) et les âges des différentes zones (sonde ionique) ont été déterminés avant de réaliser les analyses en éléments traces à l'aide du système LA-ICP-MS.

5.a. Description

L'équipement LA-ICP-MS est installé dans les locaux de l'UMR G2R (7566) de l'observatoire des sciences de l'univers OTELO. Il est composé : I) d'un système d'échantillonnage par ablation laser type MicroLas Pro ArF 193nm, II) d'un système de transport du matériel par flux d'hélium contrôlé, III) d'un système d'analyse par masse type Agilent 7500 cs Quadripolaire équipé d'une cellule de collision-réaction (Fig. II.4).



Fig. II.4 : Ablation laser ICP-MS installée à l'UMR G2R. On distingue le laser d'ablation (MicroLas) le microscope permettant de focaliser le laser et de contrôler le diamètre d'ablation. L'ICP-MS (série 7500, Agilent) est situé au dernier plan.

5.a.1. Laser ArF 193nm et optique

Le Système d'ablation est un laser Excimer ArF de 193nm de longueur d'onde. Des études comparatives (Günther et al., 1997; Guillong et al., 2003) ont permis de montrer que les lasers à longueur d'onde plus faible (193 par rapport à 213 et 266 nm) ont une plus faible pénétration dans la matière. Les particules de matière libérée sont de plus petite taille et sont donc plus facilement atomisées et ionisées dans le plasma. Le signal est plus stable en intensité et le fractionnement entre éléments moins important.

La radiation laser émise dans le domaine de l'ultra-violet (193 nm) est produite au sein d'un mélange d'Argon et de Fluor. Le faisceau laser suit un trajet optique constitué de lentilles, d'un homogénéiseur, d'un condenseur et de miroirs. Il est balayé en permanence par un flux d'azote. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon situé dans la chambre d'ablation à l'aide d'un microscope optique équipé d'un objectif Schwarzschild (X25). La zone d'intérêt peut être précisément localisée et la progression de l'ablation est contrôlée en permanence grâce à un système de visualisation (camera CCD et moniteur).

L'énergie du laser appliquée à la surface de l'échantillon peut être choisie entre 2 et 40 J/cm². Le choix dépend de la résistance des échantillons. Par exemple les carbonates ont tendance à s'effondrer (fracturation importante) lorsque l'énergie appliquée est trop forte.

Le diamètre des cratères d'ablation de forme circulaire peut être choisi entre 5 à 160 μm (suivant les valeurs fixes de 5, 16, 24, 32, 44, 60, 90, 120 et 160 μm) de manière à pouvoir l'adapter à la taille de l'objet, tout en gardant une énergie constante à chaque pulse laser. D'autres diamètres et formes de cratères peuvent être utilisés à l'aide de masque adaptés situés sur le faisceau laser, avant le microscope.

5.a.2. *Les gaz de transport vecteurs des produits d'ablation vers l'analyseur ICPMS.*

La chambre d'ablation est balayée par un flux d'hélium contrôlé (jusqu'à 500 mL/min) (Fig. II.5), qui transporte sous forme d'aérosols tous les produits de l'ablation (sans distinction de masse) vers la torche ICP où ils subissent une vaporisation et ionisation complexe. Ce flux d'hélium est mélangé à un flux d'argon d'environ 0,85 L/min (Günther et al., 2001).



Fig. II.5: Cellule d'ablation et série de diaphragmes permettant de choisir le diamètre du cratère d'ablation entre 5 μm et 160 μm .

Un mélangeur (mis au point au laboratoire des Sciences de la Terre et de l'Environnement de l'université de Leeds, Angleterre) situé juste avant la torche à plasma permet de mélanger progressivement le flux d'hélium et la matière qu'il transporte dans le flux d'argon (la torche à plasma est très sensible à tout flux de gaz différent de l'argon), afin d'optimiser l'efficacité du transport des aérosols vers l'analyseur ICP-MS tout en préservant les conditions de production du plasma dans la torche ICP Günther et Heinrich. (1999). L'optimisation des différents flux pour notre installation a fait l'objet de plusieurs tests et validations (Leisen, 2011).

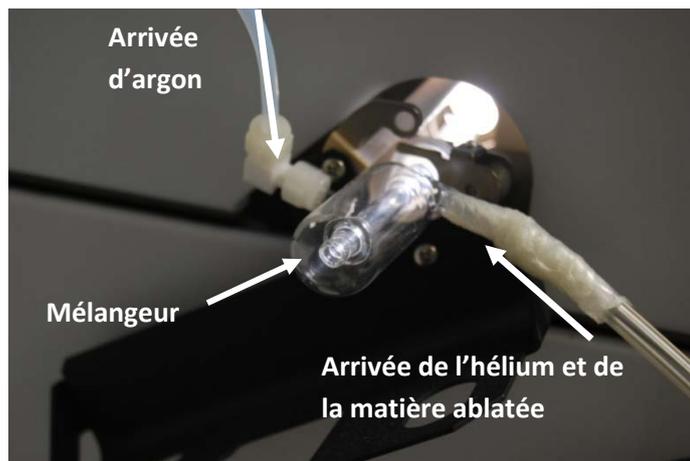


Fig. II.6 : Mélangeur argon-hélium mis au point au laboratoire des Sciences de la Terre et de l'Environnement de l'université de Leeds.

5.a.3. Spectromètre de masse à plasma induit.

Le spectromètre comprend 4 unités principales : le système sous vide, la torche à plasma (source des ions), le quadripôle (analyseur), et le détecteur (Fig. II.7). Une cinquième unité, la cellule de collision/réaction, peut être utilisée pour diminuer certaines interférences.

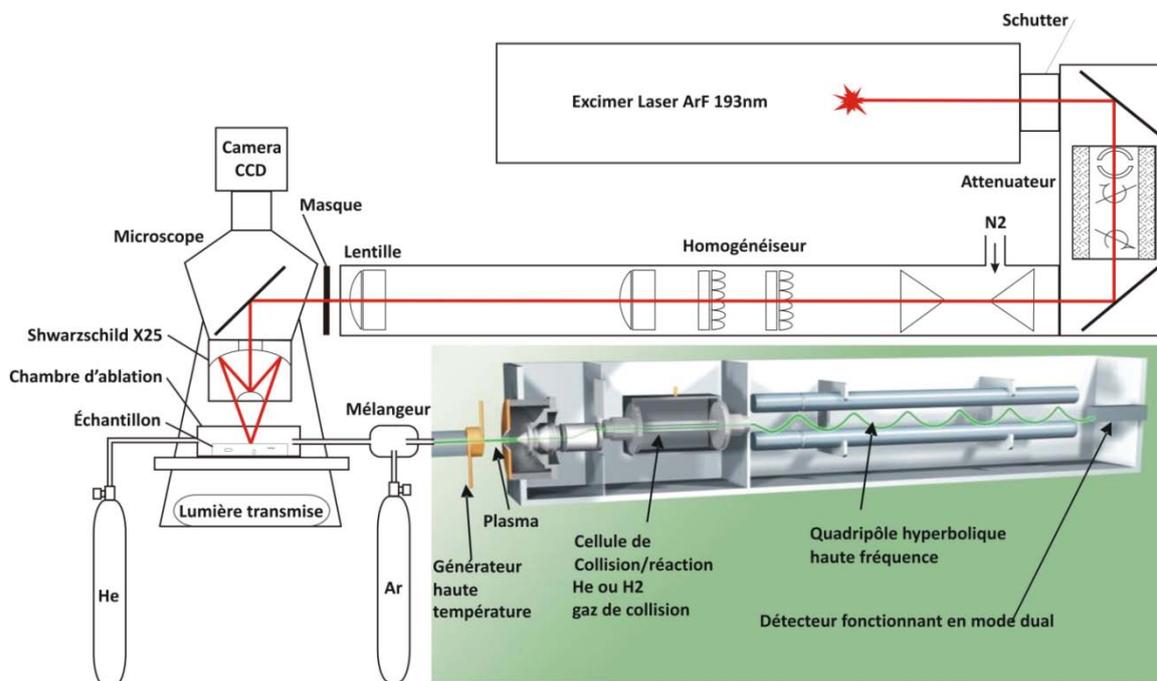


Fig. II.7: Schéma simplifié du dispositif LA-ICP-MS installé au G2R.

Le principe de fonctionnement de l'analyseur ICP-MS est le suivant :

-les ions progressant extrêmement mal dans un environnement à pression atmosphérique, deux niveaux de vides (primaire d'environ 1 Pa, et secondaire d'environ 10^{-6} Pa) réalisés dans la machine, permettent d'imposer une pression faible et constante depuis la torche à plasma jusqu'au détecteur

-le plasma constitué d'argon chauffé à plus de 8000 K permet d'ioniser et de focaliser la matière apportée par le flux d'He-Ar. Dans ces conditions, tous les éléments de la classification périodique sont ionisés, à l'exception de l'hélium, du néon et du fluor. En revanche le taux d'ionisation dépend du potentiel d'ionisation de chaque élément expliquant des limites de détection élevées pour certains éléments.

-un quadripôle permet de séparer les masses selon leur rapport masse/charge. Il est constitué de quatre tiges entre lesquelles une tension est appliquée générant un champ électrique. En passant dans le champ électrique, (entre les quatre tiges), les ions sont soumis à une oscillation. La tension appliquée au quadripôle est choisie de manière à faire osciller le moins possible la masse dont on veut mesurer l'abondance. Les autres masses sont alors soumises à une oscillation de grande amplitude limitant leur capacité à traverser entièrement l'analyseur.

-le détecteur, un photomultiplicateur, permet de compter les ions qui ont traversé l'analyseur durant la période d'analyse d'une masse donnée. A chaque impact d'ion, des électrons sont libérés créant un courant électrique. Plus il y a d'impacts, plus il y a d'électrons libérés, et plus l'intensité du signal sera élevée. Le spectromètre de masse doit permettre une détection rapide et sensible d'un grand nombre d'éléments à partir de signaux transitoires relativement courts et d'intensité pouvant différer de 9 ordres de grandeur. Les différents réglages propres à l'ICP-MS permettent de minimiser le bruit de fond et de maximiser l'intensité des signaux de chaque masse.

- l'ICP-MS installé au laboratoire G2R possède une cellule de collision-réaction localisé juste avant l'analyseur quadripolaire. Cette cellule permet de réduire significativement certaines interférences provenant d'une résolution de masse insuffisante. Au laboratoire G2R, deux gaz peuvent être utilisés : l'hélium et l'hydrogène. Une troisième ligne de gaz pourra être installée dans le futur et contenir du xénon.

-L'hélium est utilisé comme un gaz de collision permettant de diminuer l'énergie cinétique des espèces polyatomiques présentes. La section efficace des molécules polyatomiques est plus importante que celle d'un cation monoatomique. Les atomes d'hélium entrent statistiquement plus souvent en collision avec les particules de plus grande taille (donc polyatomiques). Ces collisions diminuent d'autant plus fortement l'énergie cinétique des particules que leurs taille est grandes. Ces particules n'ont plus l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel présente à la sortie de la cellule de collision/réaction. Les interférences de type polyatomique sont donc réduites à l'aide de l'hélium. L'analyse de $^{56}\text{Fe}^+$ (isotope majeur du fer représentant 91.75% du fer total), qui a la même masse que la molécule polyatomique $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, peut ainsi être effectuée.

L'hydrogène est utilisé comme un gaz de réaction. Il va former des complexes avec certains éléments. Par exemple, l'isotope ^{40}Ca possède une interférence dû à la présence massive d' $^{40}\text{Ar}^+$. L'hydrogène forme un complexe ArH avec l'argon, ce qui permet d'éliminer les interférences dues à $^{40}\text{Ar}^+$ (Günther et al., 2001). Cependant l'utilisation de l'hydrogène peut créer des biais analytiques pour certains éléments. Par exemple la mesure des terres rares se fait sans gaz de collision réaction. En effet, la formation de complexe avec l'hydrogène de terres rares légères peut conduire à des interférences : par exemple, $^{139}\text{La} + ^1\text{H}$ interfère avec ^{140}Ce .

5.b. Traitement des données

5.b.1. Rappel sur l'obtention de données quantitatives

Pour obtenir des analyses quantitatives par LA-ICP-MS, la sensibilité relative de chaque élément analysé est calibrée d'une part par rapport à un standard externe, le plus souvent un verre de la série NIST (Pearce et al., 1997), ou d'autres verres de composition bien définie (Jochum et al. 2006), et d'autre part par rapport à un standard interne qui est le plus souvent la concentration en un élément majeur de la matrice analysée obtenue par une autre technique d'analyse (EPMA par exemple pour les matériaux solides). Les concentrations sont calculées grâce à l'équation de Longerich et al., (1996) :

$$C_{\text{éch}}^{\text{él}} = C_{\text{ext}}^{\text{él}} * \left(\frac{I_{\text{éch}}^{\text{él}}}{I_{\text{ext}}^{\text{él}}} \right) * \left(\frac{I_{\text{ext}}^i}{I_{\text{éch}}^i} \right) * \left(\frac{C_{\text{éch}}^i}{C_{\text{ext}}^i} \right) \quad (1)$$

où $C_{\text{éch}}^{\text{él}}$ = concentration de l'élément analysé él dans l'échantillon, $C_{\text{ext}}^{\text{él}}$ = concentration de l'élément analysé dans le standard externe, $I_{\text{éch}}^{\text{él}}$ = intensité de l'élément analysé dans l'échantillon, $I_{\text{ext}}^{\text{él}}$ = intensité de l'élément analysé dans le standard externe, I_{ext}^i = intensité du standard interne i dans le standard externe, $I_{\text{éch}}^i$ = intensité du standard interne dans l'échantillon, $C_{\text{éch}}^i$ = concentration du standard interne dans l'échantillon, et C_{ext}^i = concentration du standard interne dans le standard externe.

Il existe un certain nombre de logiciels de traitement commerciaux ou gratuits pour le traitement des données d'analyses par LA-ICP-MS, dont les plus connus sont, LAMTRACE, GLITTER, AMS, et SILLS.

Historiquement LAMTRACE est le premier logiciel de traitement qui a été mis au point dans les années 1990 à la Memorial University of Newfoundland (Canada), de concert avec le développement des premiers couplages entre ablation laser et système ICP-MS dans cette même université (Jackson et al., 1992 ; Longerich et al., 1996). Ce logiciel a été réalisé sous un tableur LOTUS 1-2-3 pour les tous premiers formats de Windows, et avec le développement de GLITTER (et d'autres logiciels de traitement gratuit). LAMTRACE n'a pas été recodé dans un format plus moderne.

GLITTER est un logiciel commercial de traitement des analyses LA-ICP-MS de phases solides développé par la société GEMOC depuis une dizaine d'années. Le logiciel, directement connecté au spectromètre de masse, permet une acquisition et une analyse en temps réel des concentrations en éléments traces et des rapports isotopiques (dans le cas de l'utilisation d'un spectromètre à multicollection) des échantillons étudiés. Les fonctionnalités de GLITTER sont multiples pour le traitement de l'analyse des solides, sélection graphique du signal, correction de fond automatique, calculs des concentrations, incertitudes et limites de détections automatique, filtrage des concentrations sous les limites de détections, etc.... En revanche, ce logiciel ne permet pas le traitement d'analyses d'inclusions fluides. De plus, les calculs sont totalement opaques aux utilisateurs. Les limites de détections et concentrations sont calculées selon les équations de Longerich et al., 1996, en revanche aucune publication ne permet de savoir quelle méthode est employée pour la détermination des incertitudes par exemple. Quoi qu'il en soit, GLITTER est commercialement accessible depuis 1999 et équipe de nombreuses installations LA-ICP-MS de par le monde. Les nombreuses années d'expériences et la mise en place d'équipes spécialisées pour le développement de GLITTER en font un outil fiable pour l'analyse des matrices solides.

SILLS est un logiciel gratuit de traitement destiné à l'analyse d'inclusions fluides. Cependant, ce logiciel a été développé sous MATLAB. Les équations de traitement sont résumées dans la littérature (Halter et al., 2002 ; Heinrich et al., 2003 ; Longerich et al., 1996).

AMS est un autre logiciel d'accès libre dédié au traitement d'inclusions fluides analysées par LA-ICP-MS (<http://www.geochem.geos.vt.edu/fluids/laICP-MS/ams.shtml>). Le code source de ce logiciel est également accessible. Les algorithmes utilisés pour les calculs sont répertoriés dans la littérature (Günter et al., 1998 ; Halter et al., 2002 ; Heinrich et al. 2003 ; Longerich et al. 1996). Cependant les calculs des concentrations sont basés sur des équations empiriques, balance de charge, Allan et al., (2005); balance de masse, Heinrich et al, (1992) relativement questionnables.

Le système LA-ICP-MS installé au G2R est principalement destiné à l'étude d'inclusions fluides. Or, ni LAMETRACE ni GLITTER ne permettent le traitement de tels objets géologiques. Les inclusions fluides présentent toujours un signal transitoire de courte durée et le standard interne doit être calculé à partir des températures de changement de phases spécifiques (fusion de glace, dissolution d'hydrates de sels, ou de sels) obtenues par micro thermométrie. Or les logiciels de traitement d'inclusions fluides SILLS et AMS ne sont pas basés sur un traitement thermodynamiques des changements de phase (Leisen et al., 2012)

Pour palier à cette insuffisance, nous avons mis au point un logiciel LASP (Leisen 2011) dans notre laboratoire, dont les calculs des concentrations en éléments majeurs et traces des inclusions fluides sont basés sur les équations thermodynamiques de Pitzer (1973) couplées aux équations de Longerich et al., (1996). Les détails du logiciel, méthode de calcul et utilisation, sont donnés dans Leisen 2011 et Leisen et al. 2012.

Une option a été rajoutée au logiciel LASP afin de pouvoir calculer les concentrations dans les matrices solides en utilisant une valeur de standard interne (à fournir manuellement) selon l'équation (1) de Longerich et al. (1996). Cette méthode de calcul des concentrations des éléments traces dans les solides nécessite donc de réaliser préalablement des analyses par microsonde électronique afin de déterminer les concentrations en éléments majeurs précisément sur les zones que l'on souhaite analyser par LA-ICP-MS.

5.b.2. Calcul des concentrations en éléments traces par LA-ICP-MS 'sans standard interne'.

Une méthode permet de calculer les concentrations en éléments traces analysés par LA-ICP-MS sans nécessairement connaître au préalable la concentration d'un élément majeur de l'échantillon (Halicz et Günther, 2004 ; Liu et al., 2008). Cette méthode suppose que l'ensemble des concentrations en éléments ($C_{\text{éch}}^n$ du premier élément (1) jusqu'à n éléments, exprimé en pourcentage d'oxydes) est égale à 100% poids d'oxydes. En d'autres termes :

$$C_{\text{éch}}^1 + \dots + C_{\text{éch}}^i + \dots + C_{\text{éch}}^n = 100 \% \text{ poids} \quad (2)$$

Les équations (1) et (2) peuvent être combinées aux équation de longerich et al. (1996) :

$$C_{\text{ext}}^1 * \left(\frac{I_{\text{éch}}^1}{I_{\text{ext}}^1} \right) * \left(\frac{I_{\text{ext}}^i}{I_{\text{éch}}^i} \right) * \left(\frac{C_{\text{éch}}^i}{C_{\text{ext}}^i} \right) + \dots + C_{\text{ext}}^i * \left(\frac{I_{\text{éch}}^i}{I_{\text{ext}}^i} \right) * \left(\frac{I_{\text{ext}}^n}{I_{\text{éch}}^n} \right) * \left(\frac{C_{\text{éch}}^n}{C_{\text{ext}}^n} \right) + \dots + C_{\text{ext}}^n * \left(\frac{I_{\text{éch}}^n}{I_{\text{ext}}^n} \right) * \left(\frac{I_{\text{ext}}^1}{I_{\text{éch}}^1} \right) * \left(\frac{C_{\text{éch}}^1}{C_{\text{ext}}^1} \right) = 1 \quad (3)$$

Les rapports d'intensités et de concentrations du standard interne peuvent être mis en facteur :

$$\left(\frac{I_{\text{ext}}^i}{I_{\text{éch}}^i} \right) \left(\frac{C_{\text{éch}}^i}{C_{\text{ext}}^i} \right) * \sum_{j=1}^n [C_{\text{ext}}^j * \left(\frac{I_{\text{éch}}^j}{I_{\text{ext}}^j} \right)] = 1 \quad (4)$$

où j représente chaque élément analysé du premier (1) jusqu'au dernier (n).

Les deux rapports mis en facteur peuvent être remplacés dans l'équation (1) et permettre ainsi de calculer les concentrations de chaque élément comme suit :

$$C_{\text{éch}}^{\text{él}} = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{él}}}{\sum_{j=1}^n [C_{\text{ext}}^j * \left(\frac{I_{\text{éch}}^j}{I_{\text{ext}}^j} \right)]} * \left(\frac{I_{\text{éch}}^{\text{él}}}{I_{\text{ext}}^{\text{él}}} \right) \quad (5)$$

Cependant, il convient de noter que chaque élément présent dans l'échantillon doit être analysé. Si tel n'est pas le cas, alors l'hypothèse de départ selon laquelle la somme des concentrations analysées est égale à 100 % poids n'est pas vérifiée, ce qui induit une erreur sur les valeurs des concentrations qui sont surestimées.

L'analyse 'sans standard interne' se réalise donc essentiellement dans des matrices silicatées anhydres. Si la matrice est fortement concentrée en anions (Cl, F, S, OH, CO...) la calibration avec cette méthode ne sera pas exacte

5.b.3. Calcul 'semi-empirique' des concentrations du standard interne.

Dans certains cas simples de minéraux concentrés en anions, les concentrations en éléments traces pourront être estimées malgré l'absence de valeurs de standards internes. L'équation (3) permet de mettre en facteur uniquement la concentration du standard interne :

$$C_{\text{éch}}^i * \sum_{j=1}^n \left[\left(\frac{C_{\text{ext}}^j}{C_{\text{ext}}^i} \right) * \left(\frac{I_{\text{éch}}^j}{I_{\text{ext}}^j} \right) * \left(\frac{I_{\text{ext}}^i}{I_{\text{éch}}^i} \right) * \right] = 1 \quad (6)$$

Cette équation qui permet de calculer une concentration pour le standard interne suppose que l'ensemble des éléments de la matrice sont analysés, donc la somme des éléments doit être égale à 100 %.

Or certains éléments ou anions (F, OH, CO, Cl...) ne peuvent pas être analysés par LA-ICP-MS. La valeur du standard interne doit donc être déduite en prenant en considération l'absence de ces éléments dans la liste d'éléments analysés. La concentration obtenue par l'équation (6) ne correspond en réalité qu'à une proportion des éléments présents dans la matrice.

Pour un minéral de formule hypothétique XY, avec Y représentant un élément non analysable par LA-ICP-MS et X l'élément analysable utilisé en standard interne, la technique consiste à:

- 1) analyser l'ensemble des éléments susceptibles de prendre la place X dans la structure du minéral, ainsi que les éléments traces recherchés.
- 2) calculer les proportions de l'élément X en utilisant la méthode 'sans standard interne' (donc somme des éléments analysés égale à 100 %). Dans le cas d'un minéral où un seul élément prend très majoritairement la place de X, les concentrations obtenues pour cet élément seront proches de 100%.
- 3) ramener la proportion calculée pour l'élément X à la proportion réelle de cet élément dans la structure idéal du minéral considéré.

La concentration du standard interne ainsi déduite de la formule idéale du minéral considéré peut alors être utilisée pour recalculer les concentrations en éléments traces.

Cette méthode semi-empirique permet d'obtenir des résultats relativement précis dans le cas de minéraux qui ne possèdent pas beaucoup de substitutions possibles (par exemple la fluorite). En revanche des erreurs significatives peuvent apparaître :

- dans les cas de minéraux pouvant faire l'objet de fortes variations de l'élément X considéré (solution solide). Un soin particulier devra être accordé au choix de la formule idéale du minéral considéré et de sa représentativité pour le minéral analysé.
- dans le cas d'analyses d'une zone de mélange de plusieurs minéraux de structure et chimie différentes. Une attention devra être portée sur le choix d'une zone homogène, un mélange ne permettra pas d'obtenir une concentration vraisemblable pour le standard interne.

5.b.4. Conclusion

Un logiciel a été mis au point (LASP, Leisen 2011) afin de pouvoir traiter les signaux bruts obtenus par LA-ICP-MS sur des matériaux solides, et permettre l'accès au traitement au plus grand nombre d'utilisateurs.

Une technique de calcul 'sans standard interne' existe et peut être appliquée avec une bonne exactitude sur des matériaux siliceux déshydratés.

Pour les matrices chargées en anions non analysables, une méthode de détermination 'semi-empirique', basée sur la comparaison des proportions obtenues par la méthode 'sans standard interne' et la formule idéale du minéral supposé, permet d'obtenir une valeur cohérente de la concentration du standard interne par la suite utilisable pour le calcul des concentrations en éléments traces. Cette technique est limitée à des minéraux de formule simple, pour lesquels tous les éléments présents sauf un anion peuvent être mesurés par LA-ICP-MS.

6. L'analyse des terres rares dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS

Une méthodologie d'analyse des terres rares par LA-ICP-MS sur des oxydes d'uranium a été mise au point. La détermination des meilleures conditions analytiques est premièrement testée sur un oxyde d'uranium (Mistamisk) pour lequel les concentrations en ETR ont été antérieurement estimées par d'autres techniques. La comparaison entre l'utilisation de U ou Pb comme standard interne montre clairement un effet de fractionnement dépendant du diamètre pour Pb à petit diamètre (16 et 24 μm), ce qui n'a pas été observé pour U. La quantification des concentrations en ETR dans un oxyde d'uranium de composition connue en utilisant des standards externes de même matrice ou de matrice différente (verre silicaté certifié SRM NIST610) ne montre pas de différence significative, démontrant des effets de matrice limités pour l'analyse des ETR par LA-ICP-MS. De plus, aucune interférence majeure n'a pu être détectée pour les ETR par LA-ICP-MS. La méthodologie proposée (NIST610 comme standard externe et U comme standard interne) est appliquée à des échantillons en provenance de différents types de gisements mondiaux d'uranium. Les résultats montrent que la technique LA-ICP-MS est actuellement la meilleure méthode d'analyse localisée pour déterminer des concentrations en ETR, jusqu'à des teneurs de l'ordre du $\mu\text{g.g}^{-1}$, dans les oxydes d'uranium à l'échelle micrométrique. L'ensemble de la méthodologie est présentée dans l'article sous presse suivant.

In-situ quantitative measurement of rare earth elements in uranium oxides by Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

Accepté à Geostandards and Geoanalytical Research, octobre 2012

6.a. Introduction

In geological sciences, trace element and especially rare earth element (REE) behaviour plays a major role in the understanding of ore system formation (Lothmoser, 1992; Merten et al., 2005; Mercadier et al., 2011b among others). Numerous works on REE substitution in minerals or REE fractionation between minerals and fluids during crystallisation have been reported (Lee and Bastron, 1967; Lewis et al., 1998; Van Middlesworth and Wood, 1998 or Uysal and Golding, 2003). Currently, the improvement of knowledge on these topics is mostly linked to the development of experimental and thermodynamic studies, and to new analytical techniques. These permit precise and accurate determination of the elemental composition of complex samples on a micrometre scale in order to obtain the best preserved information. This is particularly critical for minerals presenting micro- to millimetre-scale overgrowths and/or zonings related to multiple processes of crystallisation under various conditions and during successive geological periods. In this case, in-situ analysis at an appropriate spatial scale is the only way to unambiguously determine the evolution of the mineral composition through time to decipher multiple processes related to geochemical evolution during single crystal growth.

In uranium oxides (UO_2 , uraninite or pitchblende), the REE have their ionic radii (11.6-9.77 nm) close to that of U^{4+} (10 nm) in eightfold coordination (Shannon, 1976) which allow them to be easily substituted for U from hundreds of $\mu\text{g.g}^{-1}$ to wt%. Pioneer works on the REE content of uranium oxides, the most ubiquitous form of uranium mineral in U deposits, were realised by bulk methods (Fryer and Taylor, 1987; Pagel et al., 1987; Maas and McCulloch, 1990; Hidaka et al., 1992). Although technical limitations prevented the quantification of all the REE abundances and the discrimination of overgrowth/alteration processes, these early works showed clearly that the REE contents of uranium oxides are highly variable and depend on the type of uranium deposits (as classified by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 2009)). Indeed, the uranium oxides have a wide range of crystallisation conditions (Cuney and Kyser, 2008; Cuney, 2009; Cuney, 2010; Fayek et al., 2011) and their REE contents and the shape of the chondrite-normalised REE patterns are strongly dependent on different factors such as temperature, fluid chemistry or REE source (Mercadier et al., 2011b). This highlights the importance of studying REE in order to understand U deposit formation. However, uranium oxides are chemical active minerals with element exchanges and recrystallization faced to post-crystallisation events (Alexandre and Kyser, 2005). Consequently, the initial chemical composition is poorly preserved. This favours significant element mobility at the mineral scale and, consequently, REE analysis in uranium oxide requires in-situ techniques to differentiate the best preserved areas from the altered ones. To improve understanding of the link between REE abundances and formation conditions, recent advances in REE analysis in uranium oxides at a micrometre scale have resulted from the development of microbeam analysis by secondary ion mass spectrometry

(SIMS; Bonhoure et al., 2007 and Mercadier et al., 2011). However, REE analysis by this technique has several drawbacks: i) the existence of mass interferences which do not allow the measurement of all REE (Gd and Yb in particular); ii) strong matrix effects requiring an external standard with a crystalline structure identical to the analysed mineral phase; and iii) a long time of acquisition and data treatment (≈ 3 h for a single analysis). A more favourable SIMS protocol limiting mass interferences was later proposed by Piani et al. (2008) that awaits further validation using well-characterised natural uranium oxides.

To overcome these limitations, a new in-situ methodology for REE quantitative measurements in UO_2 , based on LA-ICP-MS, is described in the present paper. This technique is applied to previously microscopically characterised samples, on zones known as chemically homogeneous at the scale of tens of micrometres. The methodology and different calibration strategies (U or Pb as internal standard, ablation crater diameter effect and matrix-matched versus non-matrix-matched external standard) are tested and compared to global (standard solution nebulisation ICP-MS) and other in-situ (SIMS) techniques to study the capability of LA-ICP-MS to measure REE contents in UO_2 . Thereafter, application to worldwide uranium oxides of different uranium deposits is shown to demonstrate the potential of REE in constraining uranium deposit genesis.

6.b. Experimental

6.b.1. *LA-ICP-MS Instrumentation and operating conditions*

LA-ICP-MS analyses were carried out at the G2R laboratory (Nancy, France). Laser sampling was performed with a 193 nm GeoLas Pro ArF Excimer laser (Microlas®, Göttingen, Germany) equipped with beam homogenisation optics. Ablation was performed by focusing the beam at the sample surface with a constant fluence of 10 J/cm^2 and constant repetition rate of 5 Hz. Helium was used as a carrier gas to transport the laser generated aerosols from the ablation cell to the ICP-MS. Argon as a make-up gas was mixed with the carrier gas via a T connector before entering the ICP torch. Typical flow rate of 0.5 l.min^{-1} for He and 0.96 l.min^{-1} for Ar were used. These values were optimised during ablation experiments performed on NIST610 SRM silicate glass. Ablated material was introduced to an Agilent 7500c Quadrupole ICP-MS (Agilent®, Santa Clara, California) equipped with an Octopole Reaction System with enhanced sensitivity optional lenses (Cs type, Agilent). Detailed operating conditions and acquisition parameters for the laser and the ICP-MS are listed in Table 1. The MS detector was in analog mode for the detection of ^{238}U and switched to pulse mode for the other elements.

Laser	
Laser type	GeoLas Excimer
Wavelength	193 nm
Laser frequency	5Hz
Fluence	10 J.cm ⁻²
Ablation spot size	16, 24, 32, 60, 120 μm
ICP-MS	
Model	Agilent 7500cs
Type	Quadrupole
ICP RF Power	1550 W
Cooling gas (Ar)	15 l.min ⁻¹
Carrier gas (He)	0,5 l.min ⁻¹
Auxiliary gas (Ar)	0,96 l.min ⁻¹
Sampling depth	5 mm
Detector	Dual (pulse and analogue counting)
Acquisition parameters	
Measured isotopes	¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ²³⁸ U, Pb _{tot} (²⁰⁶ Pb+ ²⁰⁷ Pb+ ²⁰⁸ Pb)
Dwell time par mass	2 ms
Background	20 s
Acquisition time	30 s (150 pulses)
Total time (1 analysis)	80 s

Table 1: Operating parameters for the LA-ICP-MS analysis of the uranium oxides

6.b.2. Signal acquisition

For each experiment, 14 rare earth elements, ²³⁸U and Pb_{tot} were analysed. Pb_{tot} is the sum of ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb and ²⁰⁸Pb. ²⁰⁴Pb is considered as negligible as it was not detected during the first analytical tests and thus was not measured during later analyses. All data were acquired as raw counts (cps) using the time resolved mode. For each individual analysis (external standard and unknown sample), the background was measured before ablation during 20 s (used for data reduction) and its return to its initial value was checked before ablating a new zone. Signal intensity integration of ²³⁸U and 14 REE masses was carried out during the plateau regime (Figure 1). Signal acquisition of the sample was stopped after 150 pulses (30 s at 5 Hz). For each individual analysis, the signal acquisition was recorded during 80 s (including 20 s of background acquisition and 30 s of ablation).

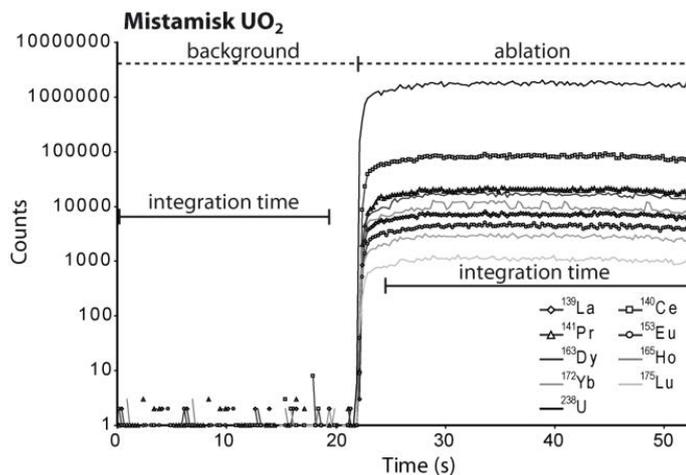


Figure 1: LA-ICP-MS signal for ^{238}U and 9 rare earth elements obtained during ablation of the Mistamisk uraninite.

6.b.3. Data processing

The output data for counts for the 80 s of acquisition was recorded in an Excel spreadsheet from which the data reduction was carried out manually by the user. All the intensities used in the calculations were corrected by background subtraction. Subsequently, absolute concentrations and limit of detection were obtained from the equations developed by Longerich et al. (1996). Calculations of precision, uncertainty, reproducibility and accuracy from the acquired data on uranium oxides are proposed in the present paper following the ISO International guidelines (ISO Guide 98: 1995).

6.b.4. Reference materials

The certified glass standard NIST610, NIST612 and NIST614 SRM were used as reference materials (concentrations from Pearce et al., 1997) for the calibration of the LA-ICP-MS (Figure 2). The produced calibration curves define are linear over two orders of magnitude for all the REE. The Mistamisk uraninite is currently considered the best characterised natural uranium oxide with respect to its REE contents (Bonhoure et al., 2007) and was used in the present paper to initially develop the LA-ICP-MS analytical protocol. This uraninite comes from the Mistamisk uraninite-albite veins located in the Labrador Palaeoproterozoic trough (Northern Québec, Canada; detailed geology in Kish and Cuney (1981)). It has been previously studied and used as a reference standard for trace element composition in uranium oxides, due to its homogeneity at the spatial scale of tens micrometers and lack of significant post-crystallisation alteration (Bonhoure et al., 2007). Bulk REE compositions have been determined on crushed Mistamisk uraninite by solution nebulisation ICP-MS at SARM (CRPG, Nancy, France) and at IGEM-RAS laboratory (Moscow, Russia) and published in Bonhoure et al. (2007). Additionally, REE contents of Mistamisk uraninite have been measured with in-situ SIMS Cameca IMS-3f at CRPG (Bonhoure et al., 2007).

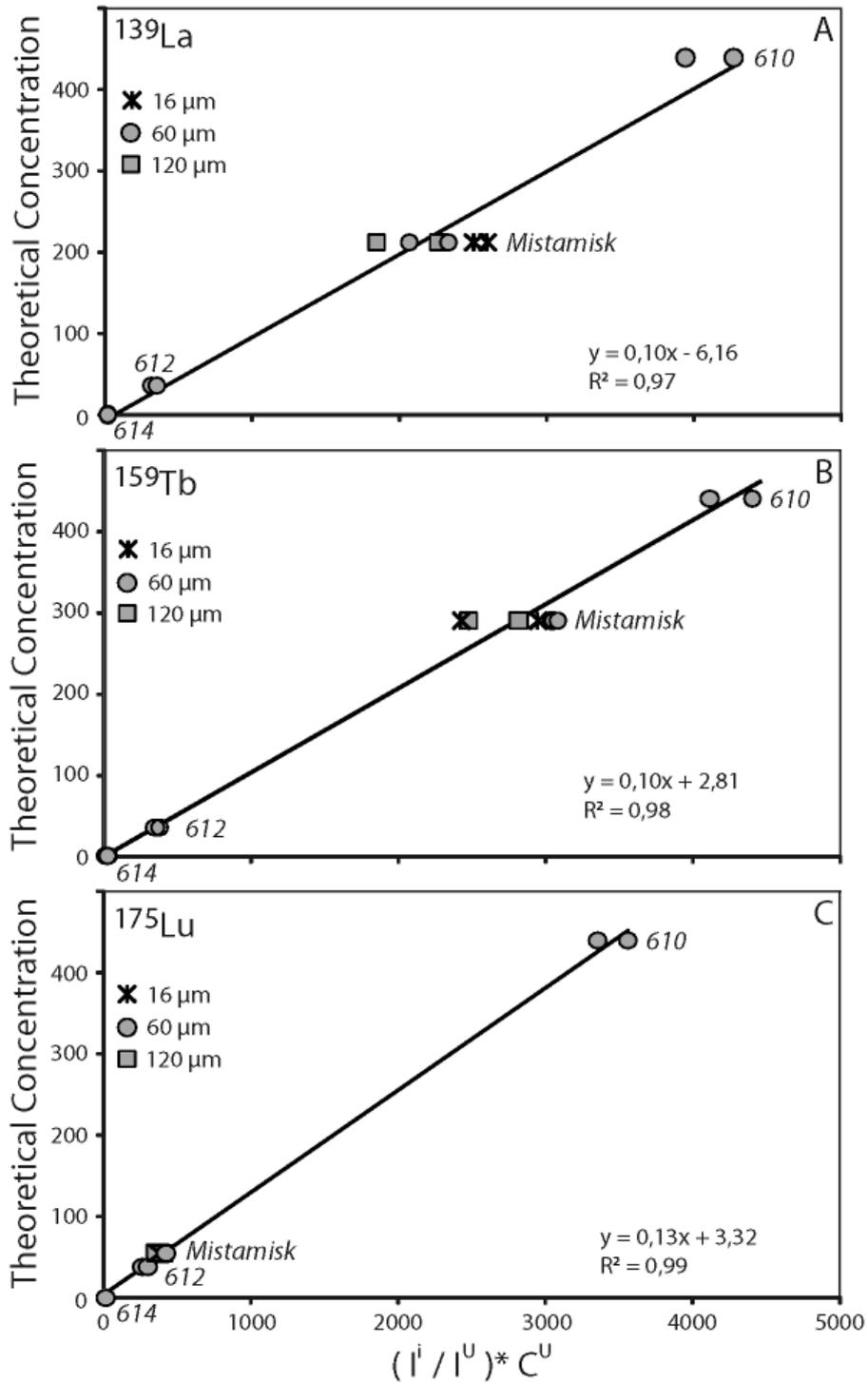


Figure 2: Calibration curve of ^{139}La (A), ^{159}Tb (B) and ^{175}Lu (C) using NIST silicate glass series (610, 612 and 614) and the Mistamisk uraninite. Vertical axis represents the reference concentration and horizontal axis represents the normalization intensity of element (I^i) /intensity of Internal standard (I^U)* concentration of internal standard (C^U). ^{238}U was used as internal standard and all intensities are corrected from the background value.

6.b.5. *Studied samples*

Natural uranium oxides from worldwide uranium deposits have been selected for LA-ICP-MS analysis of their REE contents (Figure 3). The samples come from four different U deposits: Millennium (Canada), Kiggavik (Canada), Tortkuduk (Kazakhstan) and Dulann Uul (Mongolia).

The Millennium deposit is an unconformity-related type uranium deposit (see IAEA (2009) for the classification of uranium deposits) located in the Athabasca basin (Saskatchewan, Canada). The classification as “unconformity-related type” is directly linked to the spatial relationship between the uranium deposits and an unconformity between a sedimentary basin and an underlying crystalline basement. The detailed geology of the Millennium deposit is described in Mercadier (2008) and in Cloutier et al. (2009). The REE contents of different uranium oxides from this deposit were previously determined using SIMS (Mercadier, 2008) following the procedure of Bonhoure et al. (2007). The three other selected deposits correspond to three worldwide major uranium deposits which are currently under exploration or in exploitation. Consequently very little geological work has been done on these deposits. However, they have been proposed to belong to well-known deposit types, which could ultimately be tested by REE analysis (Mercadier et al., 2011b). The Kiggavik uranium deposit is located near the current margin of the Thelon sedimentary basin, 400 km north of the Athabasca basin. This deposit is proposed to be an equivalent to the world-class unconformity-related U deposits from the Athabasca basin (Fuchs and Hilger, 1989; Davidson and Dandhi, 1989), like the Millennium deposit; however clear proofs are still lacking. The samples from Tortkuduk and Dulann Uul are characterised by a close association of the uranium oxides with organic matter, sulfides and/or carbonates within sandstone layers in sedimentary basins (Aubakirov, 1998; Dalkhamp, 2009). They are proposed to belong to roll-front uranium type deposits (IAEA, 2009) due to possible geological similarities with the uranium deposits from the central part of the USA (Wyoming in particular) where this deposit type was defined (Cuney and Kyser, 2008).

One sample from Millennium deposit, three samples from Kiggavik deposit (06, 38 and 39), two samples from Tortkuduk deposit (31 and 36) and two samples from Dulann Uul deposit (117-1 and 117-2) were studied. Samples of each deposit have been selected from drill core from different locations within each deposit and are considered as representative of the different currently known habitus and mineral associations present in the different deposits (Figure 3). The samples were analysed by optical and secondary electron microscopes (Hitachi FEG S-4800, SCMEM laboratory, Nancy, France) to select the homogeneous zones (10-50 µm range) without evidence of post-crystallisation alteration. After this preliminary selection, uranium oxides were analysed by CAMECA SX100 electron microprobe analyser (EMPA, SCMEM laboratory, Nancy, France) to determine their major elements before LA-ICP-MS analysis. Based on these preliminary studies, the diameters of the target ablation craters were determined and ranged between 16 µm and 120 µm, depending in particular on the geometry and chemical zoning within the samples (Figure 3).

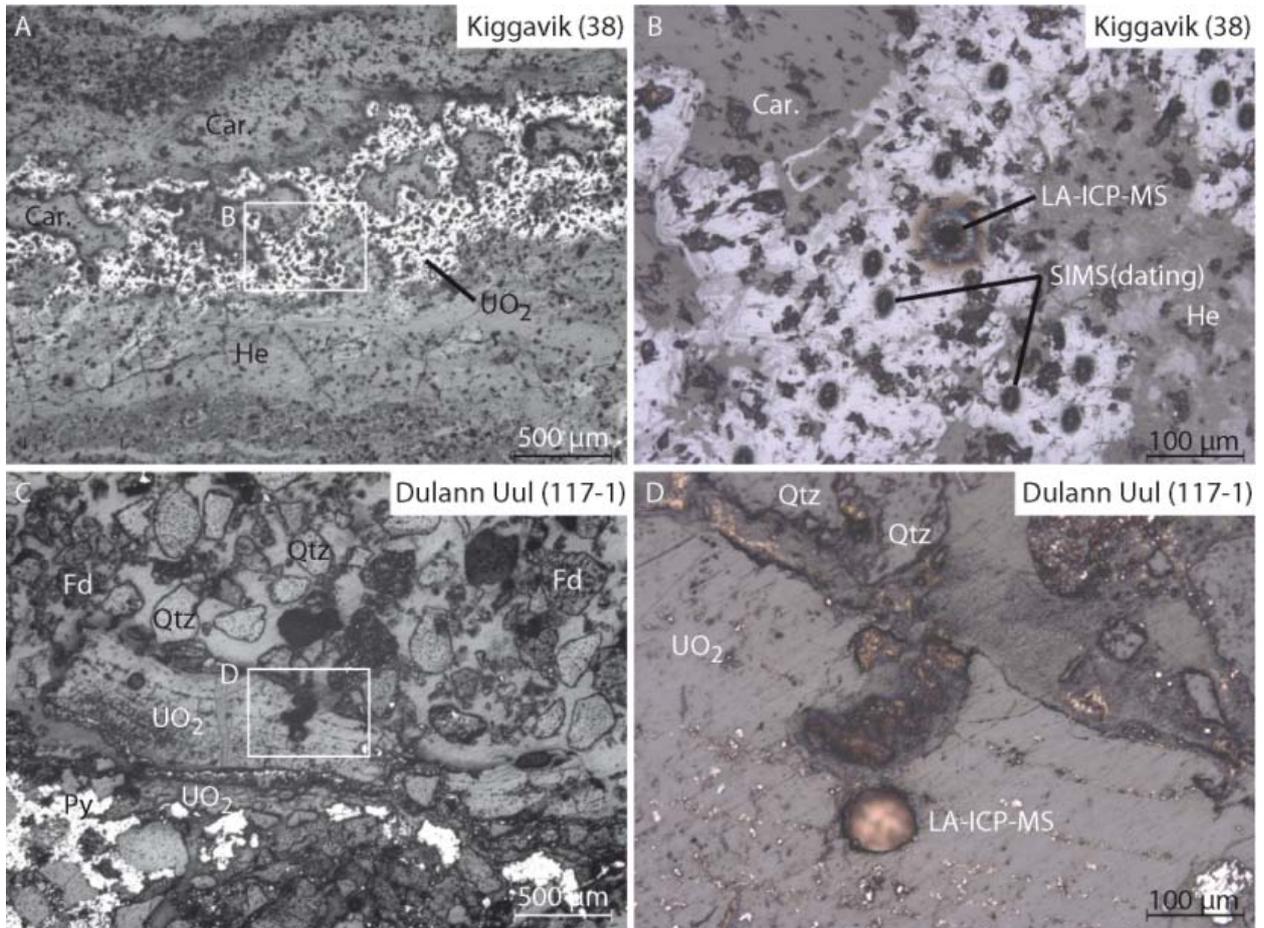


Figure 3: Microphotographs of two studied uranium oxide-bearing natural samples. A and B: sample 38 from Kiggavik U deposit (Canada). C and D: sample 117-1 from Dulaan Uul U deposit (Mongolia). The analyses were carried out on thin section for 117-1 and on a polished section for 38. SIMS datings were achieved for sample 38 in the same zone as LA-ICP-MS. Qtz: quartz; Py: pyrite, Fd: feldspar, Car: carbonate, He: Hematite

6.c. Calibration of the LA-ICP-MS for uranium oxide analyses

6.c.1. Calibration protocol

The calibration of the LA-ICP-MS system was firstly based on the Mistamisk uraninite and the NIST610, 612 and 614 SRM silicate glasses (Figure 2). NIST610 SRM was selected as the primary reference standard as compared to NIST612 or 614 as it contains the closest REE concentrations compared to Mistamisk uraninite. Diameter of the ablation crater was 60 μm for all analyses of NIST610. Throughout all the analytical sessions, 40 ablations of Mistamisk uraninite standard, were achieved, with 10 ablations for the four crater diameter tested (16, 24, 60 and 120 μm).

The calibration protocol was determined as follows: firstly, U and Pb were tested as internal standards for routine analysis at all selected diameters (from 16 to 120 μm). This includes the calculation of the mean and standard deviation (noted σ) for all the REE for the ten analyses realised for each diameter. Secondly, the influence of ablation diameter (16 and 120 μm) on the limits of detection (LOD) was calculated for the ten analyses realised for both diameters. Thirdly, the uncertainty (noted σ^*) for each individual analysis made at a crater sized of 16 and 120 μm was examined to determine the variability of the results towards the two extreme diameters. Fourthly, the reproductibility (noted σ^{**}) for the 40 obtained results using the best analytical conditions (i.e. the best internal standard) was calculated and the result compared with the previous published values for Mistamisk uraninite (solution nebulisation ICP-MS and SIMS) to determine the accuracy of LA-ICP-MS for REE analysis in uranium oxide.

6.c.2. Influence of internal standard (Pb or U) and ablation crater diameter

For quantitative analyses by LA-ICP-MS, one methodology is to use a major element of the ablated samples as an internal standard (Longerich et al., 1996). In uranium oxide, U and Pb are part of the major elements, the Pb content being related to the radioactive decay of U. The concentrations of REE in the Mistamisk standard uraninite were calculated using either U or Pb as internal standards and for different ablation crater diameters (from 16 to 120 μm). U and Pb concentrations of Mistamisk UO₂ (UO₂: 77.0 ± 1.4 (1σ) wt.% and PbO: 13.5 ± 1.5 (1σ) wt.%), acquired by EPMA, are from Bonhoure et al. (2007). The REE concentrations obtained with both U and Pb as internal standard are reported in Table 2.

Element	U internal Standard					Pb internal Standard					$(U-Pb)/U * 100$		$(M^*_{120} \cdot M^*_{16}) / M^*_{120} * 100$		Sensitivity (cps / $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)								
	M_{16} (10)	M_{24} (10)	M_{60} (10)	σ_{60}	M_{120} (10)	M_{16} (10)	M_{24} (10)	M_{60} (10)	σ_{60}	M_{120} (10)	16	120	U	16	24	60	120						
^{138}La	288	268	78	262	31	268	46	191	58	207	63	217	27	263	58	33,53	1,76	27,37	262	451	2975	9337	
^{140}Ce	2608	3023	574	2984	269	2374	309	1747	295	2339	494	2478	293	2317	333	33,02	2,41	24,61	257	442	2923	9161	
^{141}Pr	505	481	56	601	47	467	58	339	43	373	60	499	55	455	56	32,92	2,71	25,44	325	542	3607	11295	
^{146}Nd	3151	3014	313	3828	352	3073	336	2120	264	2342	398	3180	388	2832	314	32,74	7,86	25,15	54	85	581	1809	
^{147}Sm	1353	1309	187	1527	172	1386	152	914	119	1017	207	1269	179	1280	127	32,45	7,65	28,61	46	71	492	1529	
^{153}Eu	265	40	254	40	295	34	250	40	179	23	196	37	245	31	231	19	32,54	7,74	22,38	169	249	1710	5319
^{157}Gd	1328	199	1273	191	1517	185	1416	898	130	990	208	1260	182	1302	130	32,37	8,05	31,02	47	65	453	1404	
^{159}Tb	265	38	252	41	332	28	276	179	25	196	39	275	29	268	28	32,39	2,65	33,28	318	430	3045	9409	
^{163}Dy	1759	235	1673	287	2285	267	1969	1192	170	1299	251	1894	224	1819	203	32,24	7,65	34,46	75	98	718	2206	
^{165}Ho	312	40	292	58	388	31	337	212	30	226	47	322	28	326	34	32,24	3,31	35,04	304	393	2833	8723	
^{166}Er	807	121	748	147	949	118	906	548	91	580	123	787	100	835	95	32,13	7,81	34,38	98	126	921	2831	
^{169}Tm	90	13	83	17	101	11	81	61	9	64	14	84	10	76	7	32,19	5,62	20,24	308	383	2825	8657	
^{172}Yb	488	62	450	92	555	60	468	331	47	347	74	460	49	430	53	32,19	8,10	23,09	62	76	562	1722	
^{175}Lu	44	6	41	9	50	6	41	30	5	32	6	42	5	37	3	31,95	8,01	19,56	277	326	2465	7510	
^{238}U	67,87 (IS)	67,87 (IS)	67,87 (IS)	67,87 (IS)	67,87 (IS)	67,87 (IS)	67,87 (IS)	46,06	4,2	52,57	9,3	56,34	3,8	63,20	5,8	32,13	6,89	27,12	58	27	310	884	
Pb_{tot}	18,62	1,7	16,49	2,6	15,16	0,9	13,72	12,54 (IS)	12,54 (IS)	12,54 (IS)	12,54 (IS)	12,54 (IS)	12,54 (IS)	12,54 (IS)	32,66	8,63	-35,69	154	136	1162	3461		

Table 2: Effect of the internal standard (^{238}U or Pb_{tot}) and ablation diameter (16, 24, 60 and 120 μm) on the REE concentrations (M) precision (σ , in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and REE sensitivity measured by LA-ICP-MS in the Mistamisk uraninite. Calculations for concentrations and precision are based on 10 analyses for each diameter (Bracketed values). All concentrations are given in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ except for U and Pb (wt. %). $((U-Pb)/U)*100$ corresponds to the relative error, expressed as percentage, between the mean concentration calculated with U and Pb at a given diameter. $(M^*_{120} \cdot M^*_{16}) / M^*_{120} * 100$ corresponds to the relative error, expressed as percentage, between the mean concentration at 16 and 120 μm for a given element. NIST610 silicate glass was used as external standard. (IS): internal standard. Precision is given in 1 sigma. 16: 16 μm , 24: 24 μm , 60: 60 μm , 120: 120 μm .

When using U as internal standard, the absolute differences of REE concentrations between the mean value based on 10 analyses performed with a crater diameter of 16 μm and the mean value based on 10 analyses performed at 120 μm is less than 12 % for all the REEs (Figure 4A). When using Pb as internal standard, the variation of REE concentration between the mean value based on 10 analyses performed at 16 μm and the mean value based on 10 analyses at 120 μm is between 19 and 36 % for all the elements (Figure 4B). For a large diameter (120 μm), the differences between the mean REE contents using U or Pb as internal standard are within error (less than 9 % for all the 14 REE; Figure 4C). However, differences increases up to 34% for 16 μm diameter (Figure 4D). The differences for the REE contents using Pb or U are significant for diameters below 60 μm with a systematic underestimation by Pb relative to U. This result indicates a selective diameter-dependent fractionation of Pb content measured by LA-ICP-MS with the instrumentation used in this work. Consequently, only U is used as internal standard for all the following analyses of uranium oxides.

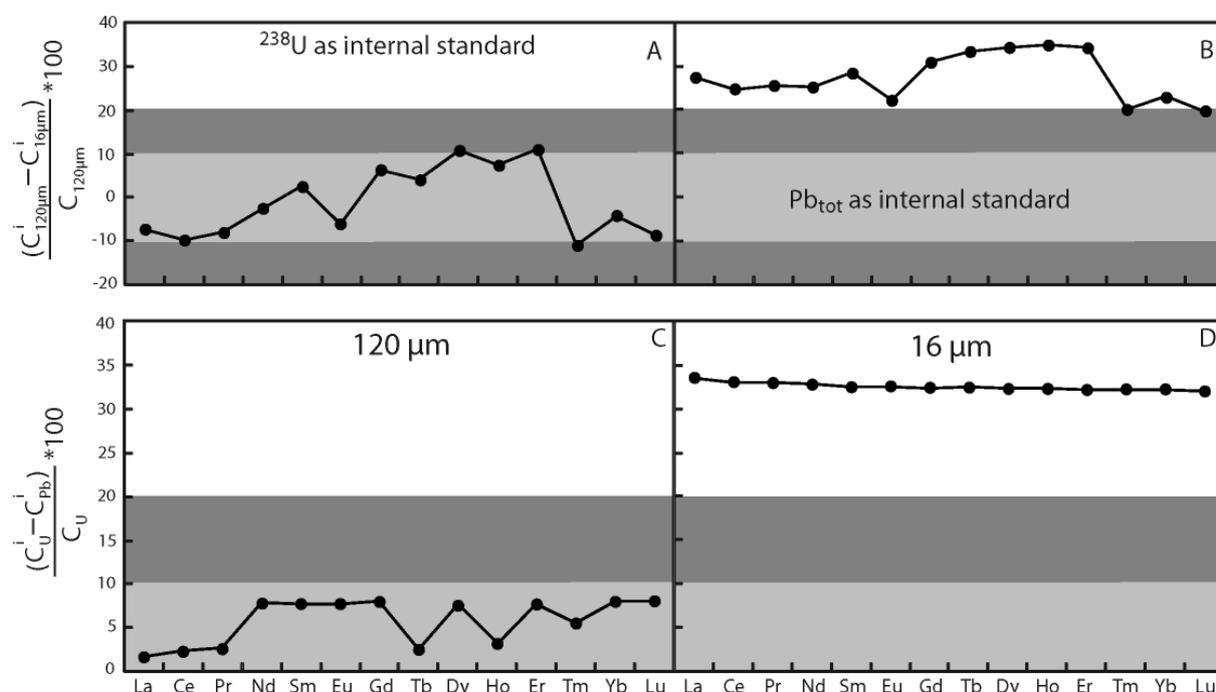


Figure 4: Comparison between the REE concentration obtained by LA-ICP-MS at ablation diameter of 16 μm ($C_{16\mu\text{m}}^i$) and 120 μm ($C_{120\mu\text{m}}^i$) for the Mistamisk uraninite (upper part) with ^{238}U or Pb_{tot} ($^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$) as internal standards. A: ^{238}U used as internal standard and B: Pb_{tot} used as internal standard. Comparison between the REE concentrations obtained with U (C_U^i) and Pb as internal standard (C_{Pb}^i) (lower part). C: 120 μm for ablation diameter and D: 16 μm for ablation diameter. For all analyses, NIST610 silicate glass was used as external standard with ablation diameter of 60 μm . Light grey zone: 0-10% of variation, dark grey zone: 10-20% of variation. Values are from Table 2.

6.c.3. Uncertainty and limit of detection

LA-ICP-MS technique provides punctual elemental concentrations at micrometer scale, and standard deviation related to each element for each individual ablation.. This later parameter is defined as uncertainty in *Guide to Expression of Uncertainty in Measurement* (GUM), which follows the ISO standard guidelines (ISO Guide 98: 1995). A similar interpretation of this model was previously used by Leo et al. (2007). Uncertainty (noted σ^*) on each analysis is a function of the amount of ablated material (directly dependent on the diameter of the ablation crater) and thus must be calculated independently for each analysis and for all the elements using standard deviation of background-corrected recorded intensity (Table 3). This definition is different from the precision (noted σ) obtained for a group of analyses in the same area and at a same diameter and calculated in Table 2. Here, the analytical uncertainty is calculated for each single analysis and for all the analysed elements. Uncertainty is clearly influenced by the crater diameter: approximately 8-14 % at 120 μm to 14-30% at 16 μm for the relative standard deviation. The LOD of quantified REE are calculated using the 3σ criterion as described in Longerich et al. (1996). A clear difference is shown between the LOD at 120 μm (close to the ng.g^{-1} for all elements) and at 16 μm (close to $\mu\text{g.g}^{-1}$ for all elements, Table 3). The limit of detection at 16 μm for all REE is around 1 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and thus is largely lower than the concentrations obtained for Mistamisk uraninite which are close to or higher than 40 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Element	Detection limit (3 σ , $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Detection limit 120 μm	LA-ICP-MS (16 μm) MAX		LA-ICP-MS (16 μm) MIN		LA-ICP-MS (120 μm) MAX		LA-ICP-MS (120 μm) MIN		RSD % 16 μm		RSD % 120 μm	
			M* ₁₆ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ^*_{16}	M* ₁₆ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ^*_{16}	M* ₁₂₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ^*_{120}	M* ₁₂₀ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ^*_{120}	MAX	MIN	MAX	MIN
¹³⁹ La	0,27	0,006	203	51	230	42	353	39	203	16	25	18	11	8
¹⁴⁰ Ce	0,33	0,005	2113	524	2259	443	2787	308	1857	152	25	20	11	8
¹⁴¹ Pr	0,23	0,005	434	113	415	59	521	59	382	31	26	14	11	8
¹⁴⁶ Nd	1,30	0,03	2771	689	2673	417	3180	391	2400	215	25	16	12	9
¹⁴⁷ Sm	1,33	0,03	1172	309	1230	186	1456	173	1116	101	26	15	12	9
¹⁵³ Eu	0,41	0,008	230	59	244	39	227	33	225	18	26	16	14	8
¹⁵⁷ Gd	1,55	0,04	1160	301	1263	178	1503	187	1146	102	26	14	12	9
¹⁵⁹ Tb	0,26	0,005	228	58	254	41	311	36	243	20	25	16	12	8
¹⁶³ Dy	1,03	0,03	1582	398	1790	250	2109	245	1644	138	25	14	12	8
¹⁶⁵ Ho	0,29	0,007	288	74	321	49	375	42	303	24	26	15	11	8
¹⁶⁶ Er	1,16	0,02	724	178	829	127	973	114	778	63	25	15	12	8
¹⁶⁹ Tm	0,26	0,007	82	21	97	17	83	10	75	6	25	18	12	8
¹⁷² Yb	1,36	0,03	462	137	516	78	451	55	424	39	30	15	12	9
¹⁷⁵ Lu	0,32	0,007	42	11	47	7	41	5	37	3	27	15	11	8

Table 3: LA-ICP-MS limit of detection (LOD) and uncertainty (σ^* , in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) at diameters of 16 and 120 μm for the REE measurements in the Mistamisk uraninite. LOD are obtained using 3σ (Longerich et al., 1996). Uncertainty and concentration are calculated for one individual analysis. They are expressed for two selected diameters (16 and 120 μm). MIN and MAX values for the two diameters correspond to the minimum and maximum uncertainties calculated for the ten analyses realised for each diameter. Uncertainties are reported in relative standard deviation (RSD%). ²³⁸U was used as internal standard and NIST610 silicate glass as external standard. Uncertainty is given in 1 sigma

6.c.4. *Reproducibility and accuracy*

The reproducibility (noted σ^{**}) was obtained using standard deviation between the concentrations of all the 40 ablations realised on Mistamisk standard uraninite (Table 4). For LA-ICP-MS, the reproducibility is between 13% and 25%. Accuracy was calculated from the comparison of the mean measured concentration with the published value obtained by solution nebulisation ICP-MS (SARM and IGEM-RAS) and SIMS (CRPG) (Table 4). LA-ICP-MS values agree with the IGEM-RAS value within 11% relative, except for La and Ce (23 and 15% respectively, Figure 5A). Compared to the solution nebulisation ICP-MS analysis of SARM, 9 REE are within 20% relative difference, but the lightest REE show differences up to 33% (Figure 5B). The difference between LA-ICP-MS and SIMS values are higher especially for the lightest (La and Ce; 10 and 25%) and intermediate to heavy REE (Tb to Lu; 21 to 62%; Figure 5C).

A reliable and accurate comparison of the present data with previously published data firstly necessitates the study of differences between the previous data. The difference between SIMS and solution nebulisation ICP-MS (SARM) values is around 18% for all the REE, and up to 40% (Lu) comparing SIMS and solution nebulisation ICP-MS IGEM-RAS values (Bonhoure et al., 2007). Moreover, solution nebulization ICP-MS IGEM-RAS and SARM results show significant differences of up to 30% for ICP-MS solution analyses (Figure 5D). Independent analyses of NIST610 standard glass do not show any interferences for the lightest REE (La and Ce for example).

Element	LA-ICP-MS (n=40)		Reproducibility		Reference value ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			Accuracy		
	M^{**} ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ^{**}	RSD%	SIMS	ICP-MS (SARM)	ICP-MS (IGEM-RAS)	RSD % (SIMS)	RSD % (ICP-MS, SARM)	RSD % (ICP-MS, IGEM-RAS)	
¹³⁹ La	275	68	25	205	185	212	25	33	23	
¹⁴⁰ Ce	2783	488	18	2497	2130	2374	10	23	15	
¹⁴¹ Pr	520	78	15	525	435	507	-1	16	3	
¹⁴⁶ Nd	3266	494	15	2999	2515	3148	8	23	4	
¹⁴⁷ Sm	1393	183	13	1482	1220	1452	-6	12	-4	
¹⁵³ Eu	266	39	15	318	260	238	-19	2	11	
¹⁵⁷ Gd	1380	195	14	-	1285	1335	-	7	3	
¹⁵⁹ Tb	285	45	16	375	290	276	-32	-2	3	
¹⁶³ Dy	1918	336	18	2318	1885	1788	-21	2	7	
¹⁶⁵ Ho	335	55	16	413	335	332	-23	0	1	
¹⁶⁶ Er	850	141	17	1065	865	796	-25	-2	6	
¹⁶⁹ Tm	89	15	16	145	110	94	-62	-23	-5	
¹⁷² Yb	490	79	16	-	565	447	-	-15	9	
¹⁷⁵ Lu	44	7	17	69	55	41	-58	-25	7	

Table 4: LA-ICP-MS mean concentration (M^{**} , in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) and reproducibility (σ^{**} , in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) for all the REE measurements in Mistamisk uraninite (40 analyses) and accuracy (expressed as relative standard deviation) compared to reference SIMS and solution nebulisation ICP-MS (SARM and IGEM-RAS) values. Reproducibility is obtained using the standard deviation calculated from the mean (M^{**}) of 40 ablations whatever the diameter. Accuracy was calculated using $(100 \cdot \frac{\text{measured value} - \text{reference value}}{\text{reference value}})$ (measured value-reference value)/measured value). All concentrations are in $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Reference values for solution nebulisation ICP-MS and SIMS are from Bonhoure et al. (2007), RSD for solution nebulisation reference values was not provided. ²³⁸U was used as internal standard and NIST610 as external standard. -: not measured. Reproducibility is given in 1 sigma

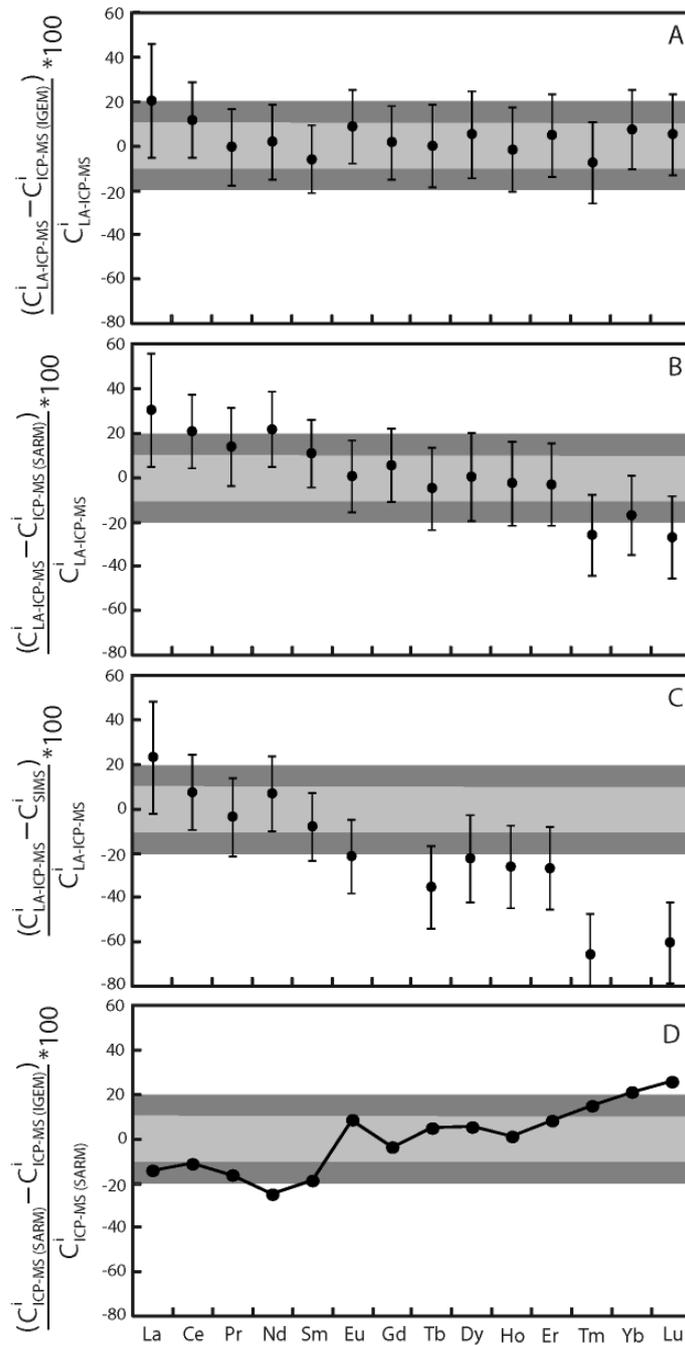


Figure 5: Comparison of the REE concentration obtained for the Mistamisk uraninite by LA-ICP-MS ($C_{LA-ICP-MS}^i$) and A: solution nebulisation ICP-MS at IGEM-RAS (Moscow, Russia) ($C_{ICP-MS(IGEM)}^i$), B: solution nebulisation ICP-MS at SARM (CRPG, Nancy, France) ($C_{ICP-MS(SARM)}^i$), and C: SIMS IMS 3f at CRPG (C_{SIMS}^i). Solution nebulisation ICP-MS and SIMS values are from Bonhoure et al. (2007). For LA-ICP-MS, ^{238}U was used as internal standard and NIST610 silicate glass as external standard. The errors bars represent the reproductibility for the 40 LA-ICP-MS analyses (Table 4). D: comparison between the concentrations obtained by both solution nebulization datasets from IGEM-RAS and SARM. Light grey zone: 0-10% of variation, dark grey zone: 10-20% of variation

6.c.5. *Matrix-matched versus non-matrix-matched analyses*

In order to determine if the difference in matrix between the external standard NIST610 glass and the UO_2 has an effect on the estimation of the REE concentration in uranium oxide, 18 analyses of ^{238}U , Pb_{tot} and REE contents in a uranium oxide of a known composition from Millennium U deposit were achieved using both the NIST610 certified glass and the Mistamisk standard uranium oxide as external standards. The reference REE contents for Mistamisk are the one from IGEM-RAS solution nebulisation ICP-MS. The REE contents measured for both external standards using crater diameters of 16, 24 and 60 μm are reported in Table 5 and comparison for 60 μm diameter is presented in Figure 6A. A slight difference for the REE concentrations are observed between analyses carried out using both external standards (Figure 6A), with an overestimation of the REE concentrations between 3 to 22% using the NIST610 glass compared to Mistamisk uraninite. The comparison of the concentrations obtained by LA-ICP-MS with the values from the same sample using SIMS (Mercadier, 2008) is presented in Figure 6B. Considering the chondrite-normalised REE patterns, no significant differences are visible. As the use of both external standard provides close results and as the NIST610 glass is a certified standard, the NIST 610 will be used as external standard during the routine analytical protocol for unknown samples. The REE concentrations obtained by LA-ICP-MS for all diameters (16, 24 and 60 μm) are very similar to the one obtained by SIMS at a diameter of 40 μm (Figure 6B) and give identical REE chondrite-normalised patterns.

Millennium UO ₂	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb
	M* (µg.g ⁻¹) σ*							
NIST610								
16 µm_1	3	28	6	35	35	21	205	106
16 µm_2	3	35	7	37	30	19	198	103
16 µm_3	3	30	6	33	32	21	203	103
24 µm_1	3	31	6	38	37	21	216	111
24 µm_2	5	42	8	44	34	20	208	102
24 µm_3	8	45	8	40	36	21	195	97
60 µm_1	5	41	8	43	37	23	223	111
60 µm_2	4	35	7	41	40	24	234	119
60 µm_3	10	66	11	61	42	25	242	117
Mistamisk								
16 µm_1	2	22	5	28	33	17	187	90
16 µm_2	3	28	6	30	29	16	180	88
16 µm_3	3	24	5	27	31	18	185	88
24 µm_1	3	24	5	31	36	18	196	95
24 µm_2	4	33	7	36	33	17	190	87
24 µm_3	6	35	7	33	34	18	178	83
60 µm_1	4	33	7	36	35	20	203	94
60 µm_2	3	28	6	34	38	20	213	101
60 µm_3	8	52	10	50	40	22	221	99

Table 5: LA-ICP-MS determinations of REE concentrations (M*, in µg.g⁻¹) and uncertainty (σ*, in µg.g⁻¹) at diameter of 16, 24 and 60 µm in a selected uranium oxide from the Millennium uranium deposit (unconformity-related type, Canada). ²³⁸U was used as internal standard and results are given as a function of the external standard (NIST610 or Mistamisk uraninite). Reference values for REE concentrations of Mistamisk uraninite are the solution nebulisation ICP-MS concentrations from IGEM-RAS (Table 4). Uncertainty is given in 1 sigma.

Millennium UO ₂	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu	²³⁸ U	Pb _{tot}
	M* (µg.g ⁻¹) σ*							
NIST610								
16 µm_1	683	88	191	22	135	42	728809	75019
16 µm_2	649	83	180	21	124	44	728809	86043
16 µm_3	664	83	182	21	125	49	728809	79570
24 µm_1	713	90	190	23	138	52	728809	69872
24 µm_2	673	84	180	21	127	40	728809	67174
24 µm_3	618	79	170	20	125	40	728809	69706
60 µm_1	713	90	195	23	143	53	728809	81788
60 µm_2	757	95	208	24	148	47	728809	86851
60 µm_3	731	93	199	23	141	67	728809	78409
Mistamisk								
16 µm_1	577	80	172	22	119	39	728809	69805
16 µm_2	548	75	162	21	110	41	728809	80063
16 µm_3	561	75	164	21	111	45	728809	74039
24 µm_1	602	82	172	23	122	48	728809	65015
24 µm_2	568	76	163	21	113	37	728809	62505
24 µm_3	522	72	154	20	111	37	728809	64861
60 µm_1	602	81	176	23	126	49	728809	76103
60 µm_2	640	86	188	24	131	44	728809	80814
60 µm_3	618	84	180	23	124	61	728809	72959

Table 5: LA-ICP-MS determinations of REE concentrations (M*, in µg.g⁻¹) and uncertainty (σ*, in µg.g⁻¹) at diameter of 16, 24 and 60 µm in a selected uranium oxide from the Millennium uranium deposit (unconformity-related type, Canada). ²³⁸U was used as internal standard and results are given as a function of the external standard (NIST610 or Mistamisk uraninite). Reference values for REE concentrations of Mistamisk uraninite are the solution nebulisation ICP-MS concentrations from IGEN-RAS (Table 4). Uncertainty is given in 1 sigma.

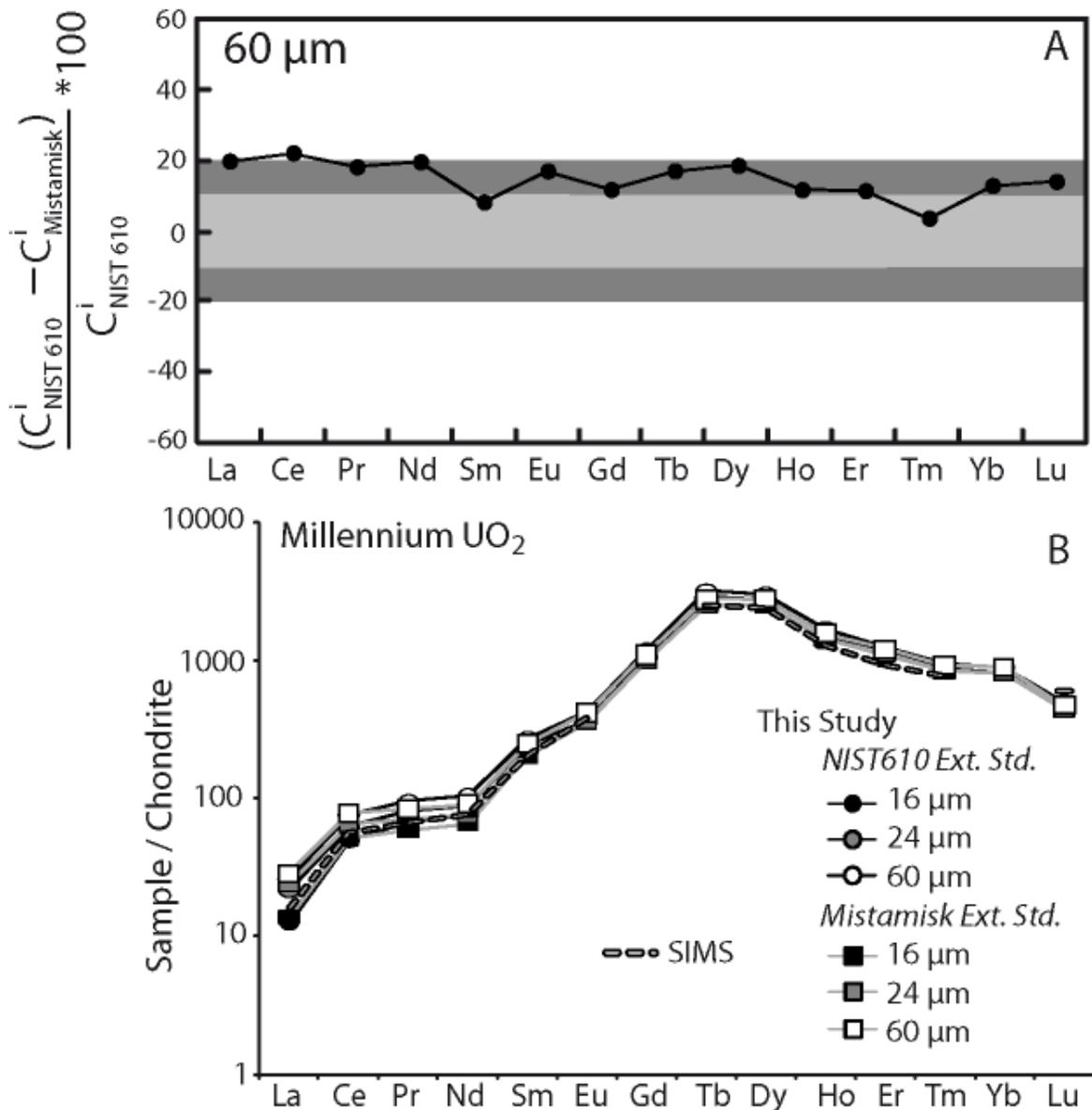


Figure 6: A: comparison between the REE concentrations obtained with NIST610 silicate glass ($C_{\text{NIST610,es}}^i$) and Mistamisk uraninite as external standard ($C_{\text{Mistamisk,es}}^i$) on a uraninite from the Millennium U deposit (Canada) for an ablation diameter of 60 μm . B: Chondrite-normalised REE patterns for the uraninite from the Millennium U deposit obtained by LA-ICP-MS (with ^{238}U was used as internal standard) and SIMS. SIMS values are from Mercadier (2008) following the protocol of Bonhoure et al. (2007). REE chondritic values are from Evensen et al. (1978). Ext. Std.: external standard. Light grey zone: 0-10% of variation, dark grey zone: 10-20% of variation.

6.d. Application: REE measurements in UO₂ from Kiggavik, Tortkuduk and Dulann Uul uranium deposits

The samples originating from the three selected deposits for which the genetic conditions are not clearly constrained were analysed using NIST610 as external standard, ²³⁸U as internal standard and following beam diameters: 16, 24 or 60 µm, depending on the dimensions of the UO₂ phase (Figure 3). The analytical values are given in Table 6 and the associated chondrite-normalised REE patterns are presented in Figure 7. For all the samples, the REE contents are strongly enriched compared to the chondritic values, up to 10⁵ the reference data for Kiggavik, (Figure 7A). For the Kiggavik deposit, the chondrite-normalised REE patterns display a bell-shaped pattern with enrichment in intermediate REE (Sm to Dy) compared to light and heavy REE. All the analyses from the three Kiggavik samples are consistent within error. Tortkuduk samples are enriched in light REE (La to Sm) compared to heavy REE (Ho to Yb) and present a negative Eu anomaly. The heaviest REE were below the limits of detection for two analyses (K31-2 and K36-2). The REE display the same general pattern among the samples but with variable abundances (less than one order of magnitude), especially for light REE (La to Nd). The two uranium oxides from Dulann Uul have nearly flat chondrite-normalised REE patterns with a well-defined negative Eu anomaly (Figure 7C). A small enrichment in light REE can be observed (La to Nd). The chondrite-normalised REE patterns present the same shape at the deposit scale, whatever the sample location, but exhibit clear differences between the three deposits.

	¹³⁹ La	¹⁴⁰ Ce	¹⁴¹ Pr	¹⁴⁶ Nd	¹⁴⁷ Sm	¹⁵³ Eu	¹⁵⁷ Gd	¹⁵⁹ Tb	¹⁶³ Dy	¹⁶⁵ Ho	¹⁶⁶ Er	¹⁶⁹ Tm	¹⁷² Yb	¹⁷⁵ Lu	²³⁸ U	Pb _{tot}																
	M* σ*	M* σ*	M* σ*																													
Kiggavik (Canada)																																
38_1, 16 μm	39	17	297	106	58	25	361	154	358	160	182	72	897	381	195	82	982	408	127	52	269	114	28	15	144	76	12	7	711796	320620	161648	55789
38_2, 16 μm	79	37	439	164	80	35	453	189	361	175	169	74	836	360	172	78	866	396	117	50	237	111	24	14	125	72	11	7	711796	304193	143937	49602
38_3, 24 μm	46	17	332	95	61	21	370	119	355	120	173	51	872	272	182	56	942	287	123	39	256	91	26	9	141	48	12	5	711796	236045	163561	41417
38_4, 16 μm	49	24	337	151	63	29	398	183	345	152	169	75	824	362	179	75	927	413	117	50	255	116	26	12	141	68	11	6	711796	345562	153439	69303
38_5, 24 μm	67	21	400	118	69	22	397	137	309	101	149	44	736	209	158	45	798	224	100	29	215	69	21	7	121	44	9	3	711796	213607	138588	35297
38_6, 24 μm	61	20	387	112	70	23	393	128	355	117	163	50	804	254	170	57	891	289	115	35	234	77	24	8	126	52	11	5	711796	238776	148537	36787
39_1, 24 μm	82	27	451	130	64	21	330	104	210	65	102	31	448	124	106	29	604	178	79	22	182	55	19	7	109	40	10	4	736478	229898	102684	25778
39_2, 24 μm	54	24	318	125	55	25	315	135	297	138	136	54	700	307	159	66	848	349	115	47	254	116	26	11	148	69	12	6	736478	309266	140626	55373
39_3, 16 μm	60	23	382	135	62	25	361	139	286	117	136	50	622	239	133	54	729	287	93	33	196	84	21	9	117	59	12	6	736478	291690	151452	45570
39_4, 16 μm	67	26	408	135	65	26	357	137	280	110	127	44	589	214	131	45	717	244	95	31	208	79	22	9	126	70	12	6	736478	276308	116181	35694
06_1, 16 μm	14	5	148	46	39	11	279	71	302	82	127	27	994	234	255	58	1219	274	162	35	353	88	35	8	198	44	17	5	702827	137378	174320	25464
06_2, 16 μm	32	10	205	55	48	14	324	89	304	83	131	36	1024	278	260	62	1353	340	186	52	369	104	42	13	209	54	19	6	702827	209794	163615	45357
Tortkuduk (Kazakhstan)																																
K31_1, 16 μm	316	99	382	103	34	18	91	37	11	11	4	4	15	12	1,6	1,5	10	10	2,8	2,2	8,2	6,7	1,1	1,3	6,2	8,1	0,8	1,4	737800	223806	502	152
K31_2, 16 μm	284	93	222	72	16	7	54	27	8	8	1,6	2,0	8,3	8,8	0,9	1,2	6	5	1,4	1,4	4,7	4,8	<DL	<DL	3,9	5,7	0,5	0,9	737800	278384	596	273
K36_1, 16 μm	1135	366	1473	486	77	30	178	74	14	13	2,2	2,0	12	10	1,2	1,3	7	5	1,2	1,2	3,5	3,5	0,6	0,6	2,8	4,1	0,5	0,8	750141	292651	1421	441
K36_2, 16 μm	1187	422	1675	626	88	31	198	86	12	10	3	2	10	7	1,3	1,1	6	5	1,2	1,2	3,1	3,5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	750141	293687	1410	459
Dulann Uul (Mongolia)																																
117-1_1, 60 μm	1123	513	2293	1055	268	127	1189	564	291	146	62	33	381	189	78	36	553	275	109	52	327	144	43	24	279	150	34	17	731330	348092	37	20
117-1_2, 60 μm	1151	396	2496	892	297	116	1411	523	355	149	70	30	457	151	89	35	674	242	136	50	415	168	55	21	336	143	43	19	731330	276482	36	16
117-1_3, 60 μm	1164	477	2477	1058	287	118	1298	531	323	140	69	34	441	191	86	37	611	245	133	58	367	157	49	21	299	137	38	19	731330	325283	37	20
117-2_1, 60 μm	1045	391	2090	803	249	99	1137	432	284	141	60	26	416	184	77	34	552	235	130	58	372	156	48	21	291	133	41	18	731330	282629	198	79
117-2_2, 60 μm	1094	295	2232	619	266	88	1180	367	309	116	65	26	422	140	85	29	631	204	132	42	379	116	50	18	328	116	42	15	731330	214125	87	35
117-2_3, 60 μm	1026	464	2172	991	242	116	1142	650	275	149	59	28	401	199	80	40	568	247	116	54	357	178	46	25	284	151	40	23	731330	340392	141	72

Table 6: LA-ICP-MS determinations of REE concentrations (M*, in μg.g⁻¹) and uncertainties (σ*, in μg.g⁻¹) for each individual analysis in selected uranium oxides from different samples of the Kiggavik (Canada), Tortkuduk (Kazakhstan) and Dulann Uul (Mongolia) uranium deposits. ²³⁸U was used as internal standard and NIST610 as external standard. <DL: inferior to limit of detection. Diameters of ablation varied between 16, 24 and 60 μm. Uncertainty is given in 1 sigma.

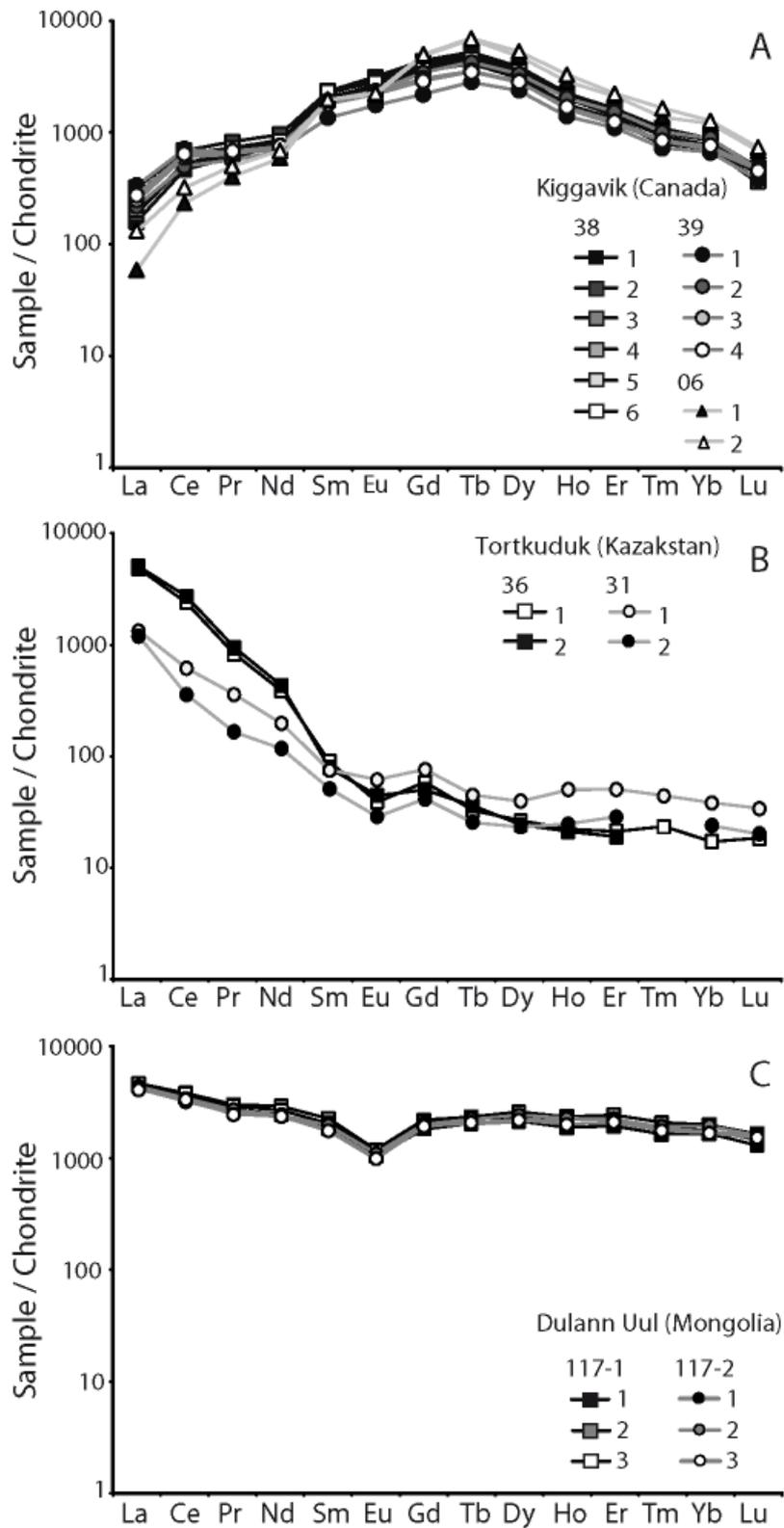


Figure 7: Chondrite-normalised REE patterns of uranium oxides from different samples of the Kiggavik (Canada), Tortkuduk (Kazakhstan) and Dulann Uul (Mongolia) uranium deposits. REE chondritic values are from Evensen et al. (1978). ^{238}U was used as internal standard and NIST610 silicate glass as external standard.

6.e. Discussion

The present results provide reference operating conditions on our system to achieve reliable REE concentrations in uranium oxides by LA-ICP-MS. The main point of the present work is that, for LA-ICP-MS analyses of UO_2 , only U ought to be used as an internal standard for routine analysis of REE in uranium oxides and that the NIST610 certified silicate glass can be used as external standard. This protocol applied to Mistamisk standard uraninite for determination of REE contents gives a consistent result with previous studies by global (solution nebulisation ICP-MS) and in-situ (SIMS) techniques. This suggests that interferences in the REE analysis by LA-ICP-MS are negligible, as initially proposed by Jackson et al. (1992), and that no correction is therefore needed on these elements.

6.e.1. Evidence for fractionation effects between U, REE and Pb

Firstly, the choice of the internal standard appears to be of primary importance. Uranium oxides are composed of a relatively limited number of major elements: U, O, Pb (Pb content depending of the crystallisation age of the mineral as it is related to the radioactive decay of U) and to a lesser extent Si, Ca or Th (Cuney and Kyser, 2008), depending on the genetic conditions. The calculated values using LA-ICP-MS for the REE contents significantly differ depending on the internal standard used, i.e. Pb or U, and on the diameter of the ablation crater. This is particularly the case for small ablation diameter (16 and 24 μm). The REE concentrations are less dependent on the ablation diameter if U is chosen as internal standard, whereas measurements with Pb are strongly diameter-dependent

To explain these results, an elemental fractionation between Pb and U during the UO_2 ablation process at the crater site could be invoked, as observed for zircon (Kuhn et al., 2010). This elemental fractionation for UO_2 is proposed to be related to two main effects. A first fractionation effect could be directly related to the difference in location of the two elements within UO_2 . U and the REE are simultaneously integrated within the uranium oxide structure at the time of its crystallisation following substitution phenomenon (Shannon, 1976), whereas Pb content increases with time as a function of U and Th decay. The Pb ionic radius (11.9 nm) is larger than the ionic radius of U and the majority of the REE, and the oxidation state differs between Pb (2+) and U (4+) and REE (mainly 3+). Because of these two differences, Pb is not bound in the crystal structure but occupies domains in the uranium oxide lattice, and is mainly observed in small (50-70 nm) well-crystallised Pb or PbO spherules (Roudil et al., 2008).

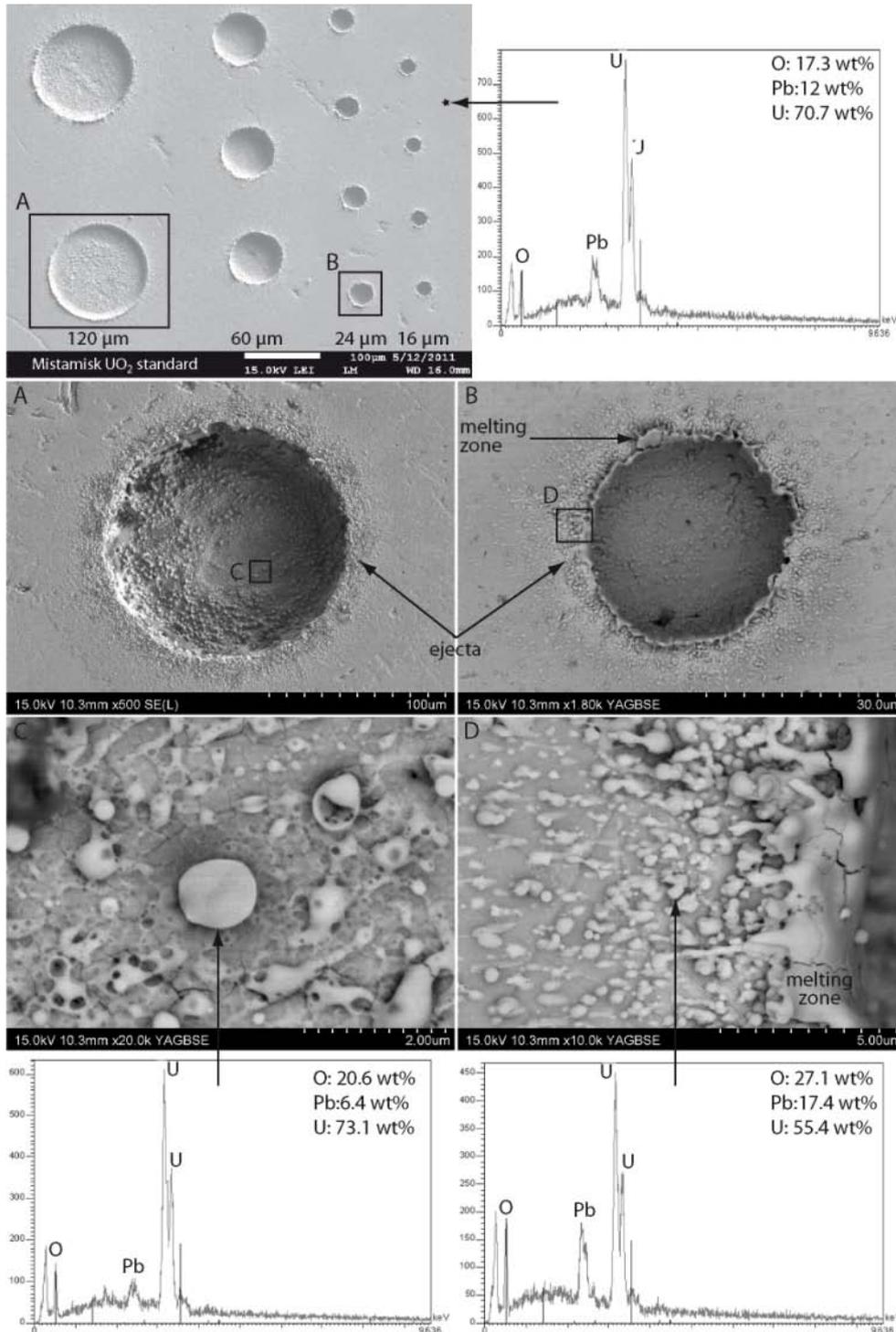


Figure 8: Backscattered electron (BSE) images of ablation craters obtained after LA-ICP-MS analyses on the Mistamisk uraninite using different crater diameters. A and B: focus on ablation craters respectively at 120 μm and 24 μm diameter. C and D: focus on ablation ejecta and particles created during the ablation process at respectively 120 and 24 μm diameter. The first EDS spectrum (upper right) corresponds to the uraninite matrix, the second one (lower left) corresponds to a particle within the crater (120 μm) and the third spectrum (lower right) corresponds to a particle of the ejecta blanket (24 μm).

A second fractionation effect could be the differential behaviour of U and Pb during the ablation of uranium oxide. This phenomenon can be related to the formation of post-ablation phases of different sizes and chemical compositions from the ablated uranium oxide, resulting in elemental fractionation between U, REE and Pb in particles analysed by the ICP-MS, as previously proposed for glass (Kozlov et al., 2003; Kuhn and Günther, 2004), for brass (Koch et al., 2004) or minerals like zircon (Horn et al., 2000; Köslér et al., 2005; Glaus et al., 2010; Kuhn et al., 2010) and monazite (Köslér et al. 2001). Figure 8 clearly shows that particles of various sizes are generated during the ablation process. They are visible within and outside of the crater and form an ejecta blanket around the laser pit, as also observed for other materials during LA-ICP-MS studies (Köslér et al. 2005; Miková et al., 2009; Kuhn and Günther, 2003). The different U-Pb-O compositions of the small particles (<1 µm) in the crater or at its border suggest this possible fractionation process during the ablation (Figure 8). Indeed, the REE and U present equivalent fractionation indices (Kroslakova and Günther, 2007), which indicate that they have the same behaviour, both being refractory elements, and are consequently incorporated into the same particles. Pb, as a volatile element, is transported as a volatile species (Horn et al., 2000) and is not incorporated in the U-REE particles, as shown by its higher fractionation indice. These laser-induced fractionation effects between U and Pb could be in part directly related to the use of a nanosecond laser, which favours thermal effects at the ablation site (Poitrasson et al., 2003). Other possible fractionation effects for UO₂ may also occur during aerosol transport and digestion in the plasma torch (Günther and Hattendorf, 2005), but these need to be evaluated for uranium oxides. The constant diameter of 60 µm chosen in this study for the ablation of the external standard may be another process interfering with U, Pb and REE quantification. As demonstrated by Kroslakova and Günther (2007), the difference of the chosen ablation diameter between external standard and the studied sample can lead to mass load effects and modification of the intensity ratios for the studied sample up to several percent. A thorough understanding of the fractionation effects would require a specific study of these particles, which is beyond the scope of the paper. It should however be pointed out that this elemental fractionation does not influence significantly the quality of the ICP-MS measurements when U is used as internal standard, as observed in Figure 6B.

One of the main results of this study is the demonstration that no major matrix effect affects the determination of REE content for UO₂ with LA-ICP-MS (Figure 6)., The observable difference (< 20%) for all REE between the use of NIST610 silicate glass and Mistamisk uranium oxide as external standards is relevant of matrix effect (a constant underestimation is visible for Mistamisk compared to NIST610) but it can be considered as not significant as within error for both matrices. Moreover, the chondrite-normalised REE patterns do not present clear differences using the two matrices as external standard. This conclusion was previously proposed for other matrices (Jackson et al., 1992; Günther and Hattendorf, 2005) . This result indicates that space charge effects between U and REE for the studied uranium matrix do not have significant influence for the quantification of REE except possibly for the lightest REE (La and Ce) which present the highest variability. More studies are needed to clearly understand the processes taking place at the ablation site for uranium oxide, as done for other minerals.

6.e.2. *Technical advantages of LA-ICP-MS compared to SIMS for in-situ determination of REE contents of uranium oxide*

We highlight several advancements are brought by the use of LA-ICP-MS rather than SIMS for in-situ determination of REE contents in uranium oxides. Firstly, LA-ICP-MS does not require a long sample preparation time such as gold coating for electrical conductivity for SIMS analysis. Minerals in thin section can be directly analysed, avoiding the preparation of polished sections. The analysis (ablation plus signal processing) can be achieved in a short period of time (less than fifteen minutes). Indeed, by using SIMS, several major interferences for REE masses implicate a long-time (close to one hour for the protocol proposed in Bonhoure et al. (2007)) and careful signal and data processing, in addition to the duration of measurement (around two hours). The main interferences, as explained in Bonhoure et al. (2007), are related to the formation of light REE oxides (like LaO, CeO and NdO) that have similar masses to intermediate and heavy REE. Even with a dedicated procedure, the concentrations of Gd and Yb cannot be determined, leading to incomplete REE compositions. The precision for both techniques (LA-ICP-MS and SIMS) is equivalent, close to or below 10 %. The results of the present study show that a non-matrix-matched sample, like certified glass standard, can be used as an external standard to obtain accurate chondrite-normalised REE patterns, which is not the case for SIMS. This is of primary importance as no reference standard is currently available for uranium oxides. Indeed, significant differences for the REE measurements of Mistamisk standard uraninite were obtained using LA-ICP-MS and SIMS (Figure 5C). The same discrepancy between analytical data is pointed out with solution nebulisation ICP-MS (SARM; Figure 5C). The composition of Mistamisk standard uraninite used to calibrate the SIMS measurements in Bonhoure et al. (2007) is the solution nebulisation ICP-MS provided by the SARM. However, due to the high contents of U and Pb within the Mistamisk standard sample, a dilution procedure using ultra-pure quartz (the analysed material was composed of more than 90 wt% quartz) was applied before the analysis of the liquid solution by ICP-MS at SARM (Bonhoure, personal comm.). Consequently, a bias for the REE concentration could be related to this procedure, as observed by comparing SARM and IGEM-RAS solution nebulisation ICP-MS results (Figure 5). For ICP-MS results from IGEM-RAS, where no dilution was applied, the measurements are within the error of the LA-ICP-MS data, except for La and Ce. Concerning these two elements, slightly higher concentration values (<40 %) obtained with LA-ICP-MS compared to other techniques are not understood at the moment. To improve future SIMS analysis and to decipher possible matrix effects, the elemental content and the homogeneity at micrometer scale of the Mistamisk uranium oxide need to be precisely re-evaluated. However, despite the lack of precise characterisation for the REE contents of Mistamisk uranium oxide, this does not significantly affect the shape of the chondrite-normalised REE patterns for the UO₂ acquired by SIMS, as observed for the Millennium deposit (Figure 6).

6.f. Conclusion

This study demonstrates that LA-ICP-MS is currently an efficient analytical technique to make fast, precise and accurate quantitative measurements of rare earth element concentrations in uranium oxides at the micrometre scale. The REE concentration measurements show good agreement with those obtained by standard solution nebulisation ICP-MS or in-situ SIMS techniques for a standard uranium oxide. The best quantification can be performed using U as internal standard, and a non-matrix-matched standard, such as NIST610 SRM certified silicate glass, can be used to quantify the REE contents in uranium oxide with efficiency and to define chondrite-normalised REE patterns. This avoids the use of non-certified uranium oxide minerals as external standard, as is the case for SIMS analysis. In the present LA-ICP-MS configuration, the limits of detection are close to or below $\mu\text{g.g}^{-1}$ level, dependent upon crater diameter, and the data are accurate for an ablation diameter down to 16 μm . Moreover, the short measurement time and the absence of interferences for all REE bring significant improvements compared to SIMS analysis, which was considered, until now, the best technique for measuring REE contents in uranium oxides. The results obtained for unknown uranium oxides from deposits with poorly known or debatable origin clearly demonstrate the helpful application of LA-ICP-MS i) to identify uranium deposit types from the REE signature of the uranium oxides and ii) to provide new constraints on the conditions of their formation. LA-ICP-MS will provide new insights for the classification of uranium deposits under exploration and the understanding of their conditions of formation.

6.g. Acknowledgments

The authors want to thank CNRS and AREVA for their financial support, AREVA for scientific discussions and AREVA and Cameco for sampling their prospects and deposits. Many thanks to Marc Brouand (AREVA) for sampling and data sharing associated with fruitful discussions, to Detlef Günther for discussions about the data and LA-ICP-MS fundamentals and to Antonin Richard for text improvements. The authors thank William F. McDonough and Edward A. Williams for their editorial handling and two anonymous reviewers for their constructive comments.

References

- Alexandre P. and Kyser T.K. (2005) Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits. *Canadian Mineralogist*, 43, 1005-1017.
- Aubakirov K. (1998) On the deep origin of ore-forming solutions in the uranium deposits in platform sequence of depressions (with Chu-Sarysu Province as an example). *Geology of Kazakhstan*, 2, 40-47.
- Bonhoure J., Kister P., Cuney M. and Deloule E. (2007) Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 31, 209-225
- Cuney M., Kyser K. (2008) Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration. *Mineralogical Association of Canada Short Course Series*, 39, 272pp.
- Cuney M. (2009) The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralum Deposita*, 44, 3-9.
- Cuney M. (2010) Evolution of uranium fractionation processes through time: Driving the secular variation of uranium deposit types. *Economic Geology*, 105, 553-569.
- Cloutier J., Kyser K., Olivo GR., Alexandre P. and Halaburda J. (2009) The Millennium uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada: an atypical basement-hosted unconformity-related uranium deposit. *Economic Geology*, 104, 815-840
- Dahlkamp, F.J. (2009) *Uranium Deposits of the World: Asia*. Springer (Berlin, Heidelberg), 494 pp.
- Davidson I. D. and Gandhi S. S. (1989) Unconformity-related U-Au mineralization in the middle Proterozoic Thelon sandstone Boomerang Lake prospect, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, 84, 143-157
- Evensen N.M., Hamilton P.J. and O'Nions R.K. (1978) Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1199-1212
- Fuchs H.D. and Hilger W. (1989) Kiggavik (Lone Gull): an unconformity-related uranium deposit in the Thelon basin, Northwest Territories, Canada. *IAEA TECHDOC-500* (Vienna), 429-454.
- Fryer B.J. and Taylor R.P. (1987) Rare earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology*, 63, 101-108
- Fayek M., Anovitz L.M., Cole D.R. and Bostick D.A. (2011) O and H diffusion in uraninite: Implication for fluid-uraninite interactions, nuclear waste disposal, and nuclear forensics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 3677-3686.
- Günther D. and Hattendorf B. (2005) Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 255-265.

- Glaus R., Kaegi R., Krumeich F. and Günther D. (2010) Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta-Part B Atomic Spectroscopy*, 65, 812-822.
- Hidaka H., Holliger P., Shimizu H. and Masuda A. (1992) Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and its implication for their forming processes. *Geochemical Journal*, 26, 337-346.
- Horn I., Rudnick R.L. and McDonough W.F. (2000) Precise elemental and isotope ratio determination by simultaneous solution nebulization and laser ablation-ICP-MS: Application to U-Pb geochronology. *Chemical Geology*, 164, 281-301.
- IAEA (International Atomic Energy Agency) (2009). World Distribution of Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposits Classification. IAEA TECHDOC-1629 (Vienna), 117pp.
- Jackson S.E., Longerich H.P., Dunning G.R. and Fryer B.J. (1992) The application of laser-ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30, 1049-1064.
- Kish L. and Cuney M. (1981) Uraninite-albite veins from the Mistamisk Valley of the Labrador trough, Quebec. *Mineralogical Magazine*, 44, 471-483.
- Koch J., Von Bohlen A., Hergenröder R and Niemax K. (2004) Particulate size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 267-272
- Kösler J., Tubrett M. N. and Sylvester P. (2001) Application of laser ablation ICP-MS to U-Th-Pb dating of monazite. *Geostandards Newsletter*, 25, 375-386
- Kösler J., Widenbeck M., Wirth R., Hovorka J., Sylvester P. and Mikova J. (2005) Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon – Implication for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 402-409.
- Kozlov B., Saint A. and Skorce A. (2003) Elemental fractionation in the formation of particulates, as observed by simultaneous isotopes measurement using laser ablation ICP-OA-TOFMS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 1069-1075
- Kuhn H.R. and Günther D. (2003) Elemental fractionation studies in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry on laser-induced brass aerosols. *Analytical Chemistry*, 75, 747-753
- Kuhn H.R. and Günther D. (2004) Laser ablation-ICP-MS: Particulate size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 1158-1164.

- Kuhn B.K., Birbaum K., Luo Y. and Günther D. (2010) Fundamental studies on the behaviour of Pb/U in NIST 610 and zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 21-27
- Kroslakova I. and Günther D. (2007) Elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma-mass spectrometry: evidence for mass load matrix effects in the ICP during ablation of silicate glass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 51-62
- Lee D.E. and Bastron H. (1967) Fractionation of rare-earth elements in allanite and monazite as related to geology of the Mt. Wheeler mine area, Nevada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 31, 339-356.
- Lewis, A.J., Komninou, A., Yardley, B.W.D. and Palmer, M.R. (1998) Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 657-663
- Longerich H. P., Jackson S. E. and Günther D. (1996) Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 899-904
- Lottermoser, B.G. (1992) Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geology Reviews*, 7, 25-41
- Luo Y., Gao S., Longerich H.P., Günther D., Wunderli S., Yuan H-L., Liu, X-M. (2007) The uncertainty budget of the multi-element analysis of glasses using LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 22, 122-130.
- Maas R. and McCulloch M.T. (1990) A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: Constraints from Sm, Gd, and Nd isotopic studies. *Chemical Geology*, 88, 301-315.
- Mercadier J. (2008) Conditions de genèse des gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques et localisés dans les socles. Exemple du socle du bassin d'Athabasca (Saskatchewan, Canada). PhD thesis, INPL Nancy, 325pp
- Mercadier J., Cuney M., Cathelineau M. and Lacorde M. (2011) U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Mineralium Deposita*, 46, 105-135
- Mercadier J., Cuney M., Lach P., Boiron M.-C., Bonhoure J., Richard A., Leisen M. and Kister P. (2011b) Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova*, 23, 264-269.
- Merten D., Geletneky J., Bergmann H., Haferburg G., Kothe E. and Büchel G. (2005) Rare earth element patterns: A tool understanding processes in remediation of acid mine drainage. *Geochemistry*, 65, 97-114.

- Miková J., Kössler J., Longerich H.P., Wiedenbeck M. and Hanchar J.M. (2009) Fractionation of alkali elements during laser ablation ICP-MS analysis of silicate geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 24, 1244-1252.
- Pagel M., Pinte G. and Rotach-Toulhoat N. (1987) The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monograph Series on Mineral Deposits*, 27, Gebrüder Borntraeger (Berlin-Stuttgart), 81-85
- Pearce N.J.G., Perkins W.K., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. and Chenery S.P. (1997) A compilation of new and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 21, 101-114.
- Piani L., Sangély L., Mercadier J. and Cuney M. (2008) A new method for rare earth elements analysis by secondary ion mass spectrometry. *SIMS Europe 2008 Conference* (Münster, Germany)
- Poitrasson F., Mao X., Mao S.S., Freyrier R. and Russo R.E. (2003) Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon. *Analytical Chemistry*, 75, 6184-6190.
- Roudil D., Bonhoure J., Pik R., Cuney M., Jégou C. and Gauthier-Lafaye F. (2008) Diffusion of radiogenic helium in natural uranium oxides. *Journal of Nuclear Materials*, 378, 70-78
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, 32, 751-767
- Uysal I.T. and Golding S.D. (2003) Rare earth element fractionation in authigenic illite-smectite from Late Permian clastic rocks, Bowen Basin, Australia : Implications for physico-chemical environments of fluids during illitization. *Chemical Geology*, 193, 167-179.
- Van Middlesworth P.E. and Wood S.A. (1998) The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholiths. *Applied Geochemistry*, 13, 861-884.

7. Calibrage sur carbonates.

7.a. Introduction

Les veines de carbonates, qui sont associées aux gisements d'uranium de type discordance, sont des manifestations majeures des circulations de fluides minéralisateurs. Pouvoir discriminer les différentes générations de carbonates est un atout majeur afin de contraindre la position paragéométrique de ces veines par rapport aux différentes minéralisations. L'analyse des terres rares de ces carbonates peut apporter quelques éléments de réponses. Comme pour les oxydes d'uranium, l'analyse des carbonates par LA-ICP-MS nécessite une validation.

Aucun matériau certifié de carbonate de calcium n'est disponible comme standard externe pour l'analyse quantitative des terres rares par ablation laser ICP-MS. Les données publiées sont contradictoires quand à l'utilisation des verres standard certifiés NIST pour ce type d'analyse. L'ablation laser réalisée à l'aide d'une radiation à 266 nm semble montrer un fractionnement qui nécessite l'utilisation de standards de compositions similaires aux échantillons étudiés (Gunther et Hattendorf, 2005 ; Craig et al. 2000). Pour des lasers délivrant une radiation à 213nm, certaines publications prétendent ne voir aucune différence significative pour le calcul des concentrations avec un verre standard NIST ou un standard de même matrice (Strnad et al. 2009)

En ce qui concerne notre installation, la radiation laser de 193nm semble avoir moins d'influence sur le fractionnement des éléments. Certains auteurs proposent l'utilisation de standard externe de même matrice (Wei et al. 2008) pour des lasers 193 nm, alors que d'autres utilisent des verres standard NIST comme standard externe (Xiaolin et al 2009,).

Dans ce contexte contradictoire, nous avons décidé de tester l'efficacité de la mesure des terres rares dans les carbonates par LA-ICP-MS.

Les échantillons solides de carbonates de composition parfaitement connue et homogène n'existant pas, nous avons eu recours au compactage d'une poudre de carbonate utilisée comme standard en spectrométrie de masse (ICP-MS) « classique », c'est-à-dire qui nécessite une mise en solution des échantillons. C'est cet échantillon de poudre bien connue en technique globale classique que nous avons utilisé pour valider le protocole de l'analyse des terres rares par LA-ICP-MS sur carbonates. Les différentes méthodologies, et réglages ont été testés et comparés aux valeurs de la littérature obtenues sur ce même échantillon en ICP-MS, afin de définir les paramètres les plus optimaux pour l'analyse des terres rares dans des carbonates naturels.

7.b. Protocole expérimental

Deux possibilités peuvent être envisagées pour l'analyse des carbonates. La première consiste à utiliser la masse 40 de calcium, soit l'isotope le plus abondant (96,94%) comme standard interne pour le calcul des concentrations. Le problème réside dans le fait que cette masse peut être confondue avec l'argon qui lui aussi est de masse 40. L'utilisation du gaz H₂ dans la cellule de collision réaction (voir chapitre plus haut) permet de limiter largement l'interférence ⁴⁰Ar sur le signal de ⁴⁰Ca. Il est important de noter que l'analyse de la masse 40n e peut être réalisée sans l'utilisation d'H₂ en gaz de collision-réaction sous peine de saturation du détecteur et de son endommagement.

La deuxième possibilité consiste à utiliser la masse 43 du calcium (0.135 % du Ca total naturel) ce qui permettrait une analyse sans avoir à utiliser la cellule de collision-réaction. Les carbonates étant essentiellement constitués de Ca, même à moins de 1% d'abondance, l'isotope ⁴³Ca devrait être facilement détecté mais délivrera un signal de moindre intensité. La question qui se pose est jusqu'à quel point la plus faible intensité du ⁴³Ca peut influencer sur les paramètres analytiques tels que la reproductibilité, la justesse ou l'incertitude.

10 cratères d'ablation de 120 µm de diamètre ont été réalisés avec chacune des deux méthodes sur le carbonate de référence.

Dans l'objectif de déterminer la meilleur méthode, les limites de détection, les moyennes et les incertitudes pour chacun des 10 cratères et chacune des 14 terres rares, ont été déterminées pour les deux méthodes. Ensuite, la reproductibilité entre les moyennes des 10 cratères et la justesse par rapport aux valeurs de référence ont été évaluées avec chacune des deux méthodes.

7.c. L'échantillon de référence

Le protocole d'analyse a été réalisé sur une poudre de carbonate de référence pour l'analyse en ICP-MS. Il s'agit du GSR-6 (Xie et al. 1989) le matériel n'étant pas sous forme solide, la poudre a été compactée sous 2 kbar de pression, pour en faire une pastille d'environ 3 mm d'épaisseur. C'est sous cette forme que l'échantillon GSR-6 a directement été ablaté, avec un diamètre de 120 µm. Ce diamètre a été choisi afin de pouvoir mesurer les signaux de masse de toutes les terres rares même les moins concentrées.

L'effet de matrice a été testé en utilisant le verre standard NIST 610. Le standard NIST a été ablaté à un diamètre de 60 µm, comme dans le protocole réalisé pour l'analyse des oxydes d'uranium.

7.d. Conditions d'analyse par LA-ICP-MS

Les paramètres utilisés pour l'analyse des terres rares dans les carbonates sont donnés dans le Tableau II.5.

L'acquisition se fait de la même manière que pour l'uraninite. Les données sont enregistrées en nombre de coups bruts en fonction du temps pour chaque élément, sous format Excel. En revanche, c'est un logiciel fait maison (LASP) qui permet de calculer les limites de détection, les concentrations et leurs incertitudes pour chaque tir (Leisen, 2011).

Laser	
Type de laser	GeoLas Excimer
Longueur d'onde	193 nm
fréquence	5Hz
Fluence	10 J.cm ⁻²
Diamètre d'ablation	60, 120 µm
ICP-MS	
Model	Agilent 7500cs
Type	Quadrupole
Energie de la torche	1550 W
Gaz de plasma (Ar)	15 l.min ⁻¹
Gaz de transport (He)	0,5 l.min ⁻¹
Gaz auxiliaire (Ar)	0,96 l.min ⁻¹
Profondeur d'échantillon	5 mm
Detecteur	Dual (pulse and analogue counting)
Paramètres d'acquisition	
Isotope mesurés	⁴³ Ca, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm,
Sans gaz dans la	¹⁵³ Eu ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er,
Cellule de collision	¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu,
Isotope mesurés	⁴⁰ Ca, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm,
avec H2 dans la	¹⁵³ Eu ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er,
Cellule de collision	¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu,
gaz H2	2,5ml.min ⁻¹
Dwell time par mass	2 ms
Background	20 s
Acquisition time	30 s (150 pulses)
Total time (1 analysis)	80 s

Tableau II.5 : récapitulatif des paramètres d'analyse avec et sans l'utilisation de la cellule de collision réaction.

Le logiciel permet de sélectionner la zone de signal considérée (sur le plateau) ainsi que la zone correspondant au bruit de fond (enregistrement du signal sans ablation pendant 20 s avant de déclencher le laser) qui est ensuite soustraite de l'intensité du signal. Les calculs sont toujours basés sur l'équation de Longerich et al. (1996) pour les concentrations et les limites de détection. Les calculs des incertitudes sont définis selon les normes ISO (ISO Guide 98: 1995). Les temps de comptage, d'analyse et de zone sélectionnée pour le calcul restent similaires à ceux utilisés pour les oxydes d'uranium.

7.e. Résultat

7.e.1. *Limite de détection et incertitude*

Les limites de détection (LDD) et les incertitudes relatives à l'analyse des terres rares dans le carbonate GSR-6, obtenues avec ou sans l'utilisation de la cellule de collision-réaction, sont reportées dans le Tableau II.6. L'utilisation ou non de la cellule de collision réaction n'a pas beaucoup d'influence sur les limites de détection. Avec ou sans gaz de réaction (H_2), les limites de détection varient entre 2 ppm et 0.05 ppm avec une moyenne générale inférieure au ppm. Ceci est dû au fait qu'un large diamètre d'ablation a été utilisé, ce qui permet d'avoir des limites de détection basses. Ces limites sont déjà très proches des concentrations recherchées. L'utilisation de diamètres inférieurs augmenterait les limites de détection au point de ne plus voir les éléments de terres rares.

Les incertitudes relatives aux meilleures et moins bonnes analyses obtenues sur un cratère pour chacune des deux méthodes sont reportées en pourcentage dans les deux dernières colonnes du Tableau II.6. Ces pourcentages sont représentés dans la Fig. II.8.

De manière générale, les incertitudes relatives à chaque mesure sont très grandes. Pour les deux méthodes les incertitudes varient entre 10 et plus de 100% avec une moyenne générale de 60 %. Pour les deux méthodes, les incertitudes sont meilleures pour les terres rares légères et deviennent plus grandes pour les terres rares lourdes.

Aussi, on constate une différence assez nette entre les deux méthodes pour les quatre premières terres rares. La méthode qui utilise H_2 en gaz de réaction semble apporter plus de précision pour ces quatre éléments (10 à 30% d'incertitudes avec H_2 en gaz de collision-réaction, contre 40 à 80% d'incertitudes sans gaz de collision-réaction). Pour toutes les autres terres rares aucune distinction significative ne peut être faite.

éléments	LDD Sgc (ppm)	LDD GH ₂ c (ppm)	cratère à incertitude minimale Sgc (ppm)		cratère à incertitude maximale Sgc (ppm)		cratère à incertitude minimale GH ₂ c (ppm)		cratère à incertitude maximale GH ₂ c (ppm)		incertitude Sgc (%)		incertitude GH ₂ c (%)	
			Moy	±	Moy	±	Moy	±	Moy	±	Min	Max	Min	Max
La	1,06	1,18	9,88	3,60	11,49	5,10	13,13	1,02	14,64	3,10	36	44	8	21
Ce	3,51	2,52	24,60	8,90	25,23	21,91	28,39	1,92	30,63	6,36	36	87	7	21
Pr	0,47	0,32	3,05	0,98	2,70	2,02	2,75	0,19	3,21	0,83	32	75	7	26
Nd	1,50	1,48	9,44	3,69	11,61	5,66	11,68	1,10	12,44	3,95	39	49	9	32
Sm	0,55	0,55	1,52	0,77	2,34	2,23	1,99	1,06	2,52	1,29	51	95	53	51
Eu	0,14	0,16	0,40	0,21	0,47	0,32	0,49	0,25	0,51	0,55	53	69	50	106
Gd	0,55	0,57	1,46	0,75	1,83	1,86	1,77	0,85	2,12	1,32	52	102	48	62
Tb	0,07	0,08	0,20	0,11	0,29	0,28	0,22	0,08	0,27	0,25	57	97	37	91
Dy	0,36	0,38	1,20	0,66	1,66	1,35	1,41	0,50	1,85	1,05	55	81	35	57
Ho	0,09	0,07	0,22	0,15	0,39	0,36	0,25	0,07	0,34	0,23	66	93	29	67
Er	0,23	0,22	0,61	0,37	0,79	0,75	0,69	0,28	1,04	0,59	62	95	41	57
Tm	0,05	0,05	0,07	0,07	<LDD	<LDD	0,08	0,08	<LDD	<LDD	103	<LDD	91	<LDD
Yb	0,30	0,29	0,67	0,51	0,75	0,94	0,56	0,44	1,07	0,95	76	125	79	89
Lu	0,06	0,06	0,10	0,09	0,24	0,30	0,09	0,12	0,15	0,19	89	122	133	130

Tableau II.6 : Récapitulatif des limites de détection, des moyennes et de leurs incertitudes pour les meilleurs et moins bonnes analyses par cratère, obtenues avec les deux méthodes. Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH₂c= gaz H₂ en réaction

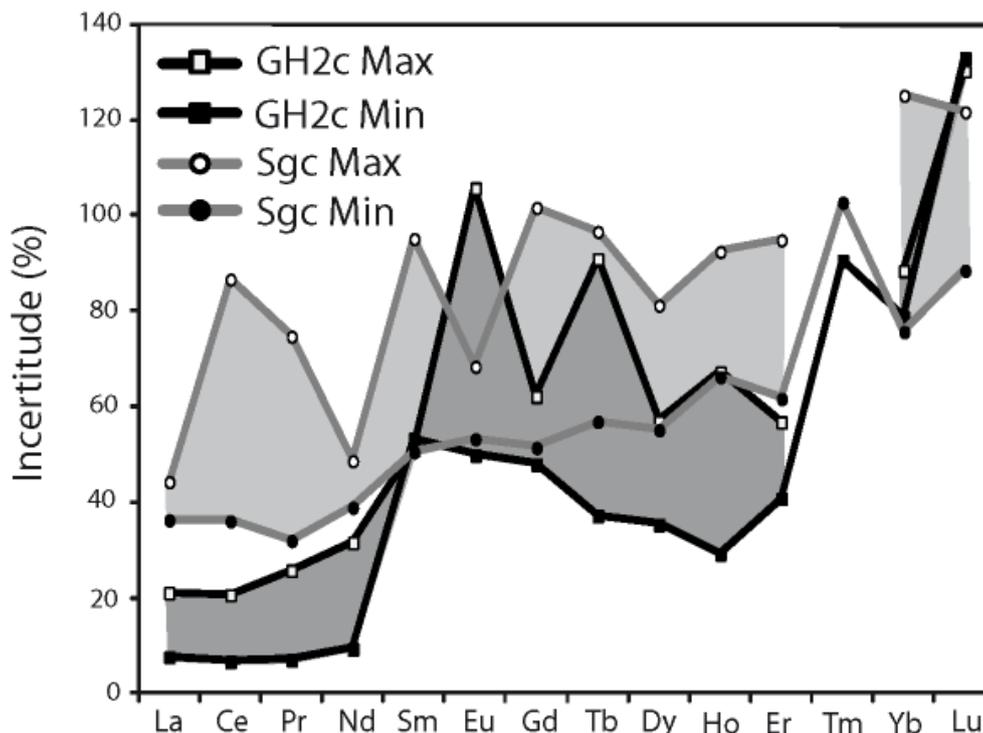


Fig. II.8 : Incertitudes (%) pour les meilleurs et les moins bonnes analyses pour un cratère avec chacune des deux méthodes. GH2c= gaz H₂ en réaction, Sgc= sans gaz en collision-réaction. La zone gris clair représente l'écart d'incertitude entre la meilleur et la moins bonne analyse par cratère pour la méthode Sgc ; la zone gris foncé représente l'écart entre la moins bonne et la meilleure analyse par cratère pour la méthode GH2c.

7.e.2. Reproductibilité et exactitude.

La reproductibilité et l'incertitude sont obtenues comme décrit dans la partie de calibration pour l'uraninite . Les reproductibilités entre les 10 cratères pour chacune des deux méthodes sont reportées dans le Tableau II.7.

Les reproductibilités exprimées en pourcentage sont reportées dans la Fig. II.9. Elles sont assez similaires pour chacune des deux méthodes. Aucune différence significative ne peut être mise en évidence. Elles excèdent très peu 20% d'erreur sauf pour les deux terres rares les plus lourdes ou elles peuvent atteindre 30% avec H₂ en gaz de réaction et 40% sans gaz de collision-réaction.

Les exactitudes sont exprimées en pourcentage d'écart entre la moyenne obtenue sur tous les cratères calculée par LA-ICP-MS, et la valeur prise pour référence. Ces exactitudes sont reportées dans la Fig. II.10

éléments	Reproductibilité Sgc n=10 (ppm)		Repro. Sgc (%)	Reproductibilité GH _{2c} n=10 (ppm)		Repro. H ₂ (%)	Référence (ppm)		Exactitude (%)			
	Moy	±		Moy	±		GeoReM	SARM	Sgc, GeoReM	Sgc, SARM	GH _{2c} , GeoReM	GH _{2c} , SARM
La	10,40	0,99	9	11,93	1,64	14	14,60	12,50	29	17	18	5
Ce	26,58	3,94	15	24,94	3,31	13	25,40	25,36	-5	-5	2	2
Pr	2,82	0,22	8	2,57	0,32	12	3,40	2,96	17	5	24	13
Nd	10,03	1,30	13	10,78	1,20	11	12,00	11,32	16	11	10	5
Sm	1,93	0,40	21	1,98	0,29	15	2,40	2,18	20	12	18	9
Eu	0,43	0,07	17	0,46	0,06	12	0,51	0,48	15	9	11	4
Gd	1,71	0,24	14	1,82	0,23	13	1,90	1,78	10	4	4	-2
Tb	0,23	0,04	16	0,24	0,04	17	0,35	0,27	36	17	32	13
Dy	1,38	0,28	20	1,48	0,23	16	1,60	1,56	14	12	8	5
Ho	0,27	0,06	23	0,27	0,03	12	0,33	0,30	19	10	17	8
Er	0,67	0,15	22	0,82	0,17	21	1,10	0,84	39	20	25	2
Tm	0,09	0,02	21	0,11	0,02	17	0,17	0,12	49	31	38	15
Yb	0,67	0,18	27	0,77	0,17	23	0,90	0,83	25	19	14	8
Lu	0,11	0,05	43	0,11	0,03	29	0,14	0,13	19	10	24	15

Tableau II.7 : Récapitulatif de la reproductibilité et de l'exactitude obtenue sur l'échantillon GSR-6 avec les deux méthodes d'analyses. Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH_{2c}= gaz H₂ en collision-réaction. Moy = moyenne entre les 10 cratères, σ^* = écart type entre les moyennes des 10 cratères, représente la reproductibilité exprimée en ppm. Repro.= reproductibilité (σ^*) exprimée en pourcentage. L'exactitude est obtenue par comparaison aux données de référence de GeoRem, et SARM.

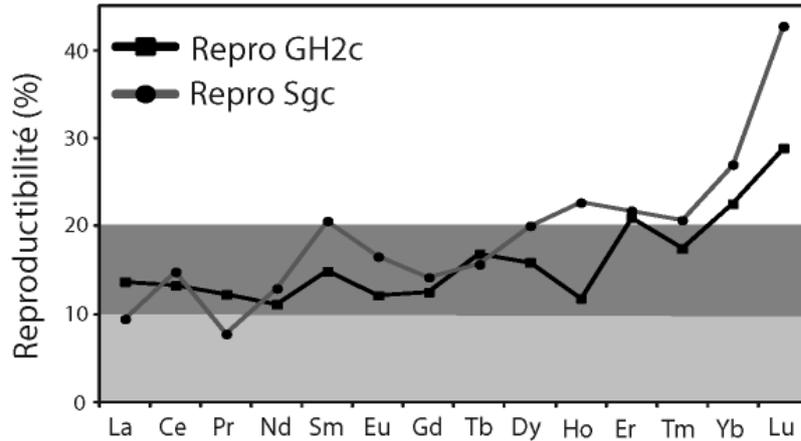


Fig. II.9 : Reproductibilité (en pourcentage) obtenue entre les moyennes des 10 cratères pour chacune des deux méthodes. GH2c= gaz H₂ en collision-réaction, Sgc= sans gaz de collision-réaction.

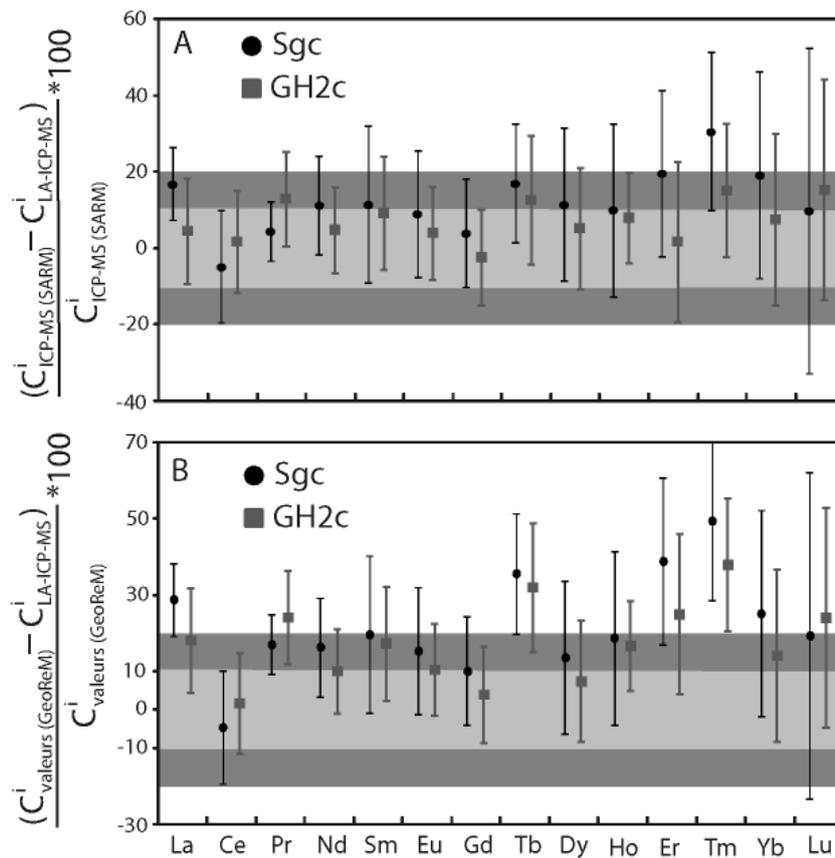


Fig. II.10 : Récapitulatif des exactitudes par rapport aux valeurs fournies par le SARM (A) et par rapport aux valeurs fournies par GeoReM (B). Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH2c= gaz H₂ en collision-réaction. Les barres d'erreurs représentent les reproductibilités respectives obtenues pour chacune des deux méthodes.

Aucune des deux méthodes n'est significativement plus exacte que l'autre. De plus les reproductibilités des mesures se recouvrent systématiquement d'une méthode à l'autre. Les exactitudes moyennes sont de l'ordre de 10% comparées aux données de références fournis par le SARM. L'écart est un peu plus grand, autour de 20%, en comparant aux valeurs GeoReM. De plus, dans ce dernier cas, on peut constater que l'écart peut aller jusque 50% (pour Tm).

7.f. discussion

Les limites de détection ne semblent pas être affectées par l'utilisation ou non de la cellule de collision-réaction et restent en majorité proche de 1 ppm. Ceci est probablement dû au fait qu'un diamètre de 120 μm est utilisé. Suffisamment de matière entre dans le système pour que chaque élément soit assez bien détecté. Cependant cette limite de détection est très proche des concentrations recherchées surtout pour les terres rares les plus lourdes. L'utilisation d'un diamètre plus petit augmenterait les limites au point de ne plus détecter aucune terre rare.

Les incertitudes, de manière générale autour de 70% sont très grandes, pour les deux méthodes utilisées. Sous l'effet du laser, la poudre compactée se désagrège très facilement. Le cratère n'est pas bien rond. Il en résulte un dégagement de matière assez aléatoire et peu contrôlé. A chaque pulse émis (il y a 5 pulses par seconde) la quantité de matière que dégage l'ablation n'est pas la même. Ceci se traduit par des variations importantes dans l'intensité du signal à chaque boucle d'enregistrement, ce qui induit de grandes incertitudes sur les concentrations calculées. Ce phénomène a également été observé lors de l'ablation de fluides contenus dans des capillaires. Le liquide en perpétuel mouvement sous le laser fait que les quantités de matières dégagées à chaque impact sont différentes. De manière générale l'utilisation de matériaux non consolidés induit des incertitudes importantes sur les mesures par LA-ICP-MS.

Une différence notable ressort pour les quatre terres rares les plus légères. On constate que l'utilisation de la cellule de réaction avec H_2 réduit significativement considérablement l'incertitude sur les mesures de ces quatre éléments. Nous n'avons pas d'explication pour ce fait.

Les reproductibilités obtenues sur une moyenne de 10 cratères avoisinent les 20 % avec les deux méthodes. Ces reproductibilités semblent élevées pour les terres rares les plus lourdes. Deux explication sont possible : i) l'ablation mal contrôlée d'une poudre qui se désagrège sous l'effet du laser peut induire un fractionnement plus ou moins important de certains éléments ii) les concentrations proches des limites de détection de ces éléments induisent de fortes incertitudes quand à leurs mesures. Pour le reste des éléments et au vu des incertitudes obtenues, les reproductibilités proches et inférieures à 20% sont tout à fait acceptables.

Les concentrations obtenues avec les deux méthodes sont assez proches des concentrations fournies par le SARM (10% de différence), et le sont un peu moins avec les valeurs fournies par GeoReM (20% de différence). Les valeurs SARM ont elle-même des écarts de 25% avec les valeurs GeoReM. A noter toutefois que les plus grandes différences se constatent pour les éléments dont les concentrations sont faibles (en dessous ou proche du ppm). Les exactitudes obtenues sont tout à fait acceptables.

7.g. Conclusion pour l'analyse des terres rares dans les carbonates

L'analyse des terres rares par LA-ICP-MS dans un échantillon de poudre compacté de carbonate en utilisant un diamètre d'ablation de 120 μm a permis de montrer que :

- Les limites de détection sont proches du ppm,
- La reproductibilité des mesures est d'environ 20% (10 cratères utilisés)
- L'exactitude des valeurs calculées est d'environ 10% par rapport aux valeurs fournies par le SARM et 20% par rapport aux valeurs fournies par GeoReM.

Les incertitudes quand à elles sont très élevées, supérieures à 30% et peuvent dépasser 100%. Le comportement de la poudre compactée lors de l'ablation explique ces grandes incertitudes. L'utilisation d'un matériau induré permettrait sans aucun doute d'arriver aux incertitudes obtenues sur les uraninites. Les procédés les plus courants sont soit la fusion des matériaux au LiBO_3 soit l'utilisation d'une résine.

De plus aucune différence significative n'a pu être observée quand à l'utilisation ou non de gaz H_2 dans la cellule de réaction et donc du standard interne ^{40}Ca ou ^{43}Ca . La seule différence notable est l'incertitude beaucoup moins forte obtenue sur quatre terres rares légères lors de l'utilisation du gaz H_2 dans la cellule de collision-réaction pour laquelle nous n'avons pas d'explication.

Aucune des deux méthodes ne semble améliorer significativement les valeurs obtenues et leurs incertitudes (sauf pour les quatre terres rares légères). Donc pour des questions de facilité de mise en œuvre, nous retiendrons la méthode sans gaz ajouté dans la cellule de collision-réaction. Cette méthode nécessite l'analyse de ^{43}Ca ainsi aucun risque n'est pris quand à l'utilisation de ^{40}Ca qui ne doit jamais être analysé sans H_2 dans la cellule de réaction.

Au vu de ces résultats, l'analyse des carbonates par ablation laser ICP-MS semble tout à fait possible en utilisant un verre certifié standard NIST 610 en standard externe et l'isotope ^{43}Ca du calcium en standard interne. Les analyses peuvent être réalisées sans l'utilisation de la cellule de collision réaction.

8. Les autres matrices minérales.

D'autres matrices ont également été testées pour l'analyse des terres rares par LA-ICP-MS. Il est important que la technique LA-ICP-MS soit utilisable sur la plus grande majorité des minéraux associés aux gisements.

8.a. Apatite

8.a.1. L'échantillon de référence

L'apatite utilisée pour tester l'analyse des terres rares par ablation laser ICP-MS sur ce type de matrice est l'apatite de Durango. Sa composition a déjà largement été approuvée à travers la littérature. (Young et al.1969 ; Rogers et al. 1984 ; Roeder et al. 1987 ; Brunfelt et Roelandts, 1974 ; Roelandts 1981, Roelandts, 1988 ; Reeds, 1986 ; Ronsbo, 1989)

Les valeurs moyennes obtenues par les différentes techniques et laboratoires sont reportées dans le Tableau II.8.

REE	WCSA	PIXE	PIXE	INAA	ENAA	XRF	ICP	SIMS	EMPA	ICP-MS
	(1)	(2)	(3)	(4)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	SARM
	wt%	wt%	wt%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	wt%	ppm
Y	0,097		0,072						0,093	440
La	0,493	0,416	0,414	3213	3383	3261	3464	3000	0,474	3712
Ce	0,551	0,517	0,505	4183		3977	4216	3700	0,563	4520
Pr	0,094	0,05	0,069					300	0,04	358
Nd	0,233	0,15	0,151	1185	1441	988	1098	1000	0,148	1117
Sm	0,035	<0,006	0,019	133	140		142	135	0,024	149
Eu	0,002	0,012	0,006	14,9	15,9		16	17		17,7
Gd	0,023	0,03	0,045		85,5		129	100		117
Tb	0,012	0,044	0,027					16		15,1
Dy	0,017	0,026	0,021	75,7	93,5		82,4	90	0,017	81,4
Ho	0,003	0,005	<0,005					17		14,4
Er	0,011	<0,002	<0,005					40		40,8
Tm	0,001	0,005	<0,004					5		5,79
Yb	0,006	0,011	0,006	34,7			32,7	27	0,007	28,9
Lu	0,001		0,004	3,6	3,2		4,1	3		4,08

Tableau II.8 : Récapitulatif des valeurs existantes dans la littérature pour les concentrations en terres rares. 1 :Young et al.1969 ; 2 :Rogers et al. 1984 ; 3 :Roeder et al. 1987 ; 4 :Brunfelt et Roalandts, 1974 ; 5 :Roelandts 1981, 6 :Roelandts, 1988 ; 7 :Reeds, 1986 ; 8 :Ronsbo, 1989.

8.a.2. *Protocole et conditions d'analyse.*

L'analyse par ablation laser ICP-MS a été réalisée selon le protocole standard d'analyse des minéraux. Le standard externe utilisé pour le calcul des concentrations est le standard Nist SRM 610. Le standard interne utilisé est le calcium, seul élément majeur de l'apatite facilement analysable (le Phosphore étant extrêmement mal ionisé dans un plasma). La valeur prise est de 54.69 % poids de CaO obtenue par analyse globale au SARM (CRPG, Nancy). Cet élément étant majoritaire, c'est l'isotope ^{43}Ca qui est analysé sans gaz de collision-réaction. De plus nous comparerons les valeurs de concentrations calculées, à celles obtenues par le SARM en ICP-MS « classique » (c'est-à-dire par mise en solution de l'échantillon).

Les concentrations, incertitudes pour chaque cratère, reproductibilités entre les cratères et exactitudes par rapport aux valeurs de référence sont calculées sur les mêmes bases que les uraninites ou les carbonates (Longerich, et al., 1996 et norme ISO).

Les conditions pour le laser et l'ICP-MS sont identiques à celles utilisées pour l'étude des carbonates. Au détail près que seule la méthode sans gaz de collision réaction a été utilisée, et 10 cratères ont été réalisés pour chaque diamètre de 16 et 60 μm .

8.a.3. *Résultats*

Les limites de détection, les incertitudes pour la meilleure et la moins bonne analyse pour un cratère, les reproductibilités et les exactitudes relatives aux deux diamètres d'ablation utilisés, sont reportées dans le Tableau II.9.

Limite de détection (LDD)

Les limites de détection sont 10 fois meilleures pour les tirs réalisés à 60 qu'à 16 ppm. Pour le plus petit diamètre, les limites de détection sont comprises entre 1 et 60 ppm en fonction de l'élément considéré. Mais elles restent toujours inférieures aux concentrations recherchées dans l'échantillon (Tableau II.9).

Incertitudes

Les incertitudes exprimées en % pour la meilleure et la moins bonne analyse par cratère sont reportées dans la Fig. II.11 : Incertitudes relatives pour deux diamètres d'ablation. La zone grise claire représente les incertitudes pour un diamètre de 16 μm , la zone grise foncée pour un diamètre de 60 μm . Pour les cratères réalisés à 60 μm de diamètre, les incertitudes sont relativement stables entre 20 et 40% d'erreur (zone gris foncée sur la Fig. II.11). Pour le plus petit diamètre en revanche les incertitudes s'échelonnent d'environ 20% pour les terres rares légères (très concentrées) et peuvent aller jusqu'à plus de 100% pour les terres rares lourdes (peu concentrées) (zone gris claire sur la Fig. II.11). Une fois de plus la diminution du diamètre montre clairement que les limites de détection sont dépendantes à la fois des quantités des matières apportées mais également des concentrations présentes.

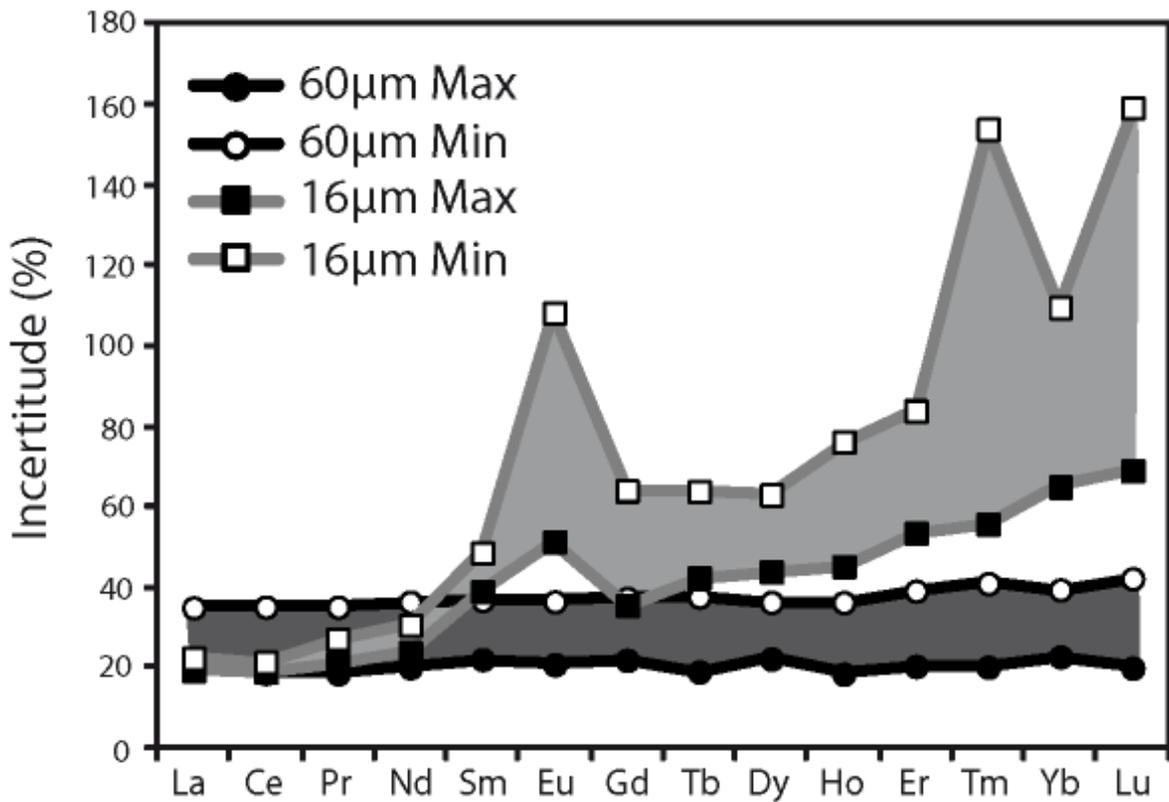


Fig. II.11 : Incertitudes relatives pour deux diamètres d'ablation. La zone grise claire représente les incertitudes pour un diamètre de 16 μm , la zone grise foncée pour un diamètre de 60 μm .

	LOD (ppm)		incertitude (ppm)						reproductibilité (%)		exactitude (%)		valeur de référence		
	60µm		16µm		60µm		60µm		16µm-SARM		60µm-SARM				
	16µm	60µm	M	±	Min	Max	M	±	Min	Max	16µm	60µm		16µm-SARM	60µm-SARM
La139	65	134	3411	661	3647	815	3837	748	4602	1609	3	7	-7	21	3712
Ce140	82	176	4386	830	4453	950	4919	918	5823	2046	2	7	-4	26	4520
Pr141	11	11	341	73	353	96	321	60	324	114	2	1	-5	-9	358
Nd146	37	35	1098	262	1146	351	1044	209	1053	383	3	1	-1	-5	1117
Sm147	14	6	145	57	158	77	133	29	135	50	7	2	-4	-8	149
Eu153	3,01	0,81	15	8	12	13	14	3	14	5	10	3	-18	-21	17,7
Gd157	13,84	5,62	141	50	132	84	114	25	128	48	2	5	18	10	117
Tb159	1,77	0,70	14	6	17	11	13	3	14	5	13	3	0	-6	15,1
Dy163	9,20	3,20	78	34	89	56	73	16	76	28	5	2	0	-6	81,4
Ho165	2,18	0,70	16	7	15	11	14	3	15	5	7	3	12	2	14,4
Er166	6,66	2,07	43	23	41	34	39	8	41	16	5	3	7	1	40,8
Tm169	1,28	0,34	5	3	5	8	5	1	5	2	10	3	-19	-15	5,79
Yb172	6,97	1,84	31	20	35	39	29	7	29	12	9	2	4	2	28,9
Lu175	1,47	0,33	5	3	4	6	4	1	4	2	13	3	1	-1	4,08

Tableau II.9 : Limites de détection, moyennes et incertitudes pour la meilleure et la moins bonne analyse par cratère, reproductibilité et exactitudes pour chacun des deux diamètres d'ablation, 16 et 60 µm. les valeurs de référence utilisées pour le calcul de l'exactitude est également reporté.

Reproductibilité.

Les moyennes calculées entre chaque cratère sont très reproductibles pour ce type de matrice. La reproductibilité est de l'ordre de 7% pour un diamètre d'ablation de 16µm et descend à environ 3% en moyenne pour un diamètre d'ablation de 60µm.

Exactitude.

Les exactitudes exprimées en % sont reportées dans la Fig. II.12 pour les deux diamètres d'ablation. Les valeurs obtenues par LA-ICP-MS sont comparées à celles fournies par le SARM. Les barres d'erreurs représentent la reproductibilité. On constate que les valeurs obtenues par LA-ICP-MS s'écartent rarement à plus de 10% des valeurs de référence. Sauf pour Eu, et Tm. Pour ces deux éléments on constate que les écarts à la moyenne sont identiques à 60 et à 16 µm d'ablation. Pour La, Ce en revanche, l'écart semble plus important pour un diamètre de 60µm.

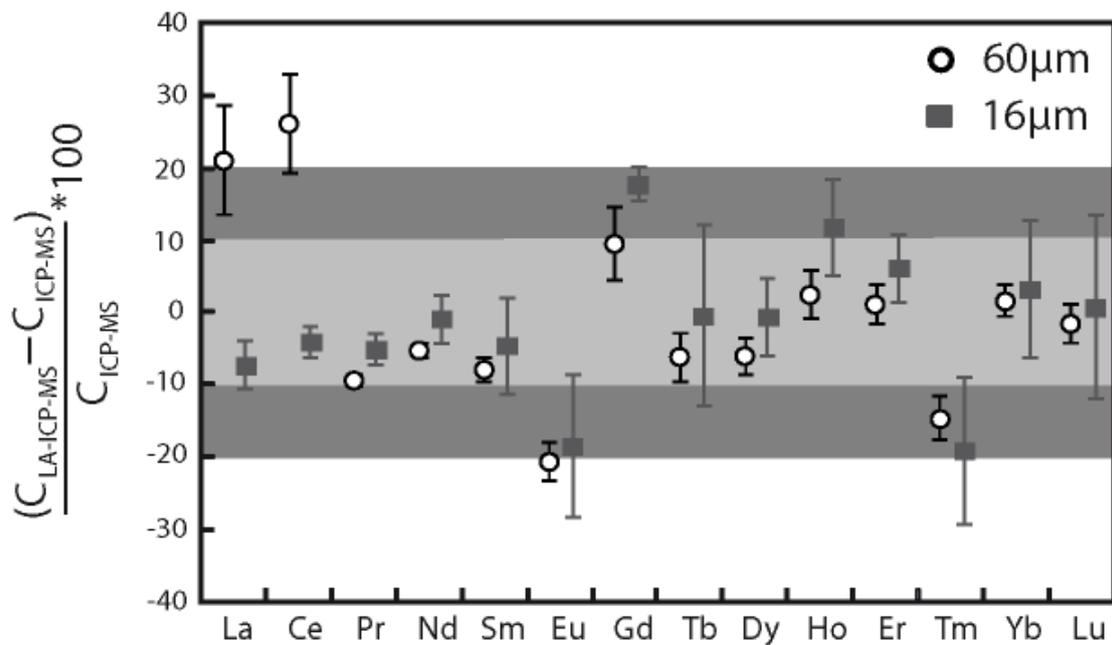


Fig. II.12 : Exactitudes obtenues pour l'analyse des terres rares par ablation laser ICP-MS sur apatite à 16 et 60 µm de diamètre d'ablation. Les valeurs de référence sont celles fournies par le SARM (Tableau II.9). La zone grise claire représente un écart de 10% à la valeur du SARM, la zone grise foncée un écart de 20%.

8.a.4. Conclusion sur l'apatite.

Avec des limites de détection proches du ppm même à faible diamètre, des incertitudes de l'ordre de 20 % à 60 μm ; une reproductibilité proche de 10 % et une exactitude proche de 10 %, l'analyse des terres rares par LA-ICP-MS sur des apatites a été validée. Aucun effet de matrice significative ne peut être mis en avant. L'utilisation d'un verre standard NIST comme standard externe est possible. Le standard interne peut être l'isotope 43 du calcium.

Une fois de plus un protocole d'analyse fiable et rapide a pu être mis au point pour que l'analyse de ce type de matrice puisse se faire de manière routinière.

8.b. Zircon

Le zircon de référence 91500 a été utilisé pour valider l'analyse des terres rares par notre système LA-ICP-MS pour ce type de matrice. L'analyse de zircon a fait l'objet d'études très détaillées. Wiedenbeck et al., (2005) ont réunit les résultats fournies par 19 laboratoires indépendants, qui ont analysé chacun plusieurs fragments du zircon 91500 avec des techniques d'analyses différentes. Les techniques utilisées par chaque laboratoire sont données dans le Tableau II.10.

EPMA	LA-ICP-MS	SIMS	Laser Fluorination
Geol. Survey, Tsukuba	Geol. Survey, Trondheim	Geol. Survey, Tsukuba	Geol. Survey, Orléans
GFZ-Potsdam	Memorial Univ, St John's	GFZ-Potsdam	Geol. Survey, Tsukuba
Open University	Univ. Tasmania	Hiroshima University	Open University
Univ. Göttingen	Univ. Saskatchewan	NORDSIMS, Stockholm	Univ. Lausanne
Univ. Mainz	Univ. Utrecht	Univ. Edinburgh	Univ. Tübingen
Univ. Maryland			Univ. Wisconsin, Madison
			USTC Heifei

Tableau II.10 : Récapitulatif des laboratoires et des techniques employées pour la caractérisation du zircon 91500 (tableau de Wiedenbeck et al. 2005).

Les concentrations de nombreux éléments majeurs et trace ainsi que leurs variations ont pu être clairement caractérisées. Concernant les analyses en ablation laser, plusieurs types de laser, de système ICP-MS et de standards internes et externes ont été utilisés.

8.b.1. Standard interne

L'élément Hf est le plus utilisé en standard interne alors que cet élément semble présenter une certaine hétérogénéité non négligeable : les analyses EPMA montrent des variations de 20% entre les différentes analyses des différents laboratoires. Wiedenbeck et al., (2005) proposent d'utiliser Hf en standard interne que si sa concentration et ces variations peuvent être caractérisées par EPMA avant d'être utilisé. Nous avons choisis de tester le protocole d'analyse en utilisant trois standards interne, Si, Zn et Hf. La moyenne générale obtenue pour 4 cratères d'ablation avec des diamètres de 16 et 60 μm , les incertitudes obtenues pour un cratère de chaque diamètre, les reproductibilités et les exactitudes pour chaque diamètre ainsi que les valeurs prises pour références sont reportées dans le Tableau II.11.

	16 µm				Zr				dif 60-16 (%)	Wiedenbeck et al, 2005	
	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)		moyenne (ppm)	repro (%)
La (139)		<LDD				<LDD			<LDD	0,0023	3
Ce (140)	2,39	71	26	32	2,27	29	1	35	5	3,51	10
Pr (141)		<LDD				<LDD			<LDD	0,03	2
Nd (146)		<LDD			0,32*					0,47	6
Sm (147)		<LDD			0,33	116	46	36		0,51	15
Eu (153)		<LDD			0,21	83	15	12		0,24	18
Gd (157)	4,23	175	25	-81	1,99	54	8	15	53	2,34	14
Tb (159)	1,05	158	28	-17	0,75	36	4	17	29	0,90	14
Dy (163)	10,37	84	8	17	10,09	30	4	19	3	12,50	13
Ho (165)	4,48	62	6	12	4,08	25	7	19	9	5,06	13
Er (166)	26,10	52	15	2	23,28	21	5	12	11	26,60	13
Tm (169)	6,08	61	19	15	5,49	25	5	23	10	7,15	13
Yb (172)	60,53	46	12	19	60,18	22	5	19	1	74,70	12
Lu (175)	13,10	47	10	1	12,34	23	4	7	6	13,30	13
La, Pr, Nd, Sm, Eu Ce et Gd à Lu		<LDD	<LDD	<LDD		100	30	24			
		84	17	0		29	5	19	14		

	16 µm				Hf				dif 60-16 (%)	Wiedenbeck et al, 2005	
	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)		moyenne (ppm)	repro (%)
La (139)		<LDD				<LDD			<LDD	0,0023	3
Ce (140)	3,10	79	23	12	2,17	30	3	38	30	3,51	10
Pr (141)		<LDD				<LDD			<LDD	0,03	2
Nd (146)		<LDD			0,30*					0,47	6
Sm (147)		<LDD			0,31	127	44	39		0,51	15
Eu (153)		<LDD			0,20	85	13	16		0,24	18
Gd (157)	5,56	123	26	-138	1,91	57	7	19	66	2,34	14
Tb (159)	1,39	142	32	-55	0,72	38	4	20	49	0,90	14
Dy (163)	13,56	78	7	-8	9,67	29	4	23	29	12,50	13
Ho (165)	5,85	62	5	-16	3,91	23	5	23	33	5,06	13
Er (166)	33,96	51	10	-28	22,29	23	3	16	34	26,60	13
Tm (169)	7,90	56	13	-11	5,26	25	3	26	33	7,15	13
Yb (172)	78,92	48	8	-6	57,62	23	3	23	27	74,70	12
Lu (175)	17,09	45	4	-28	11,82	22	2	11	31	13,30	13
La, Pr, Nd, Sm, Eu Ce et Gd à Lu		<LDD	<LDD	<LDD		106	28	27			
		76	14	-31		30	4	22	37		

	16 µm				Si				dif 60-16 (%)	Wiedenbeck et al, 2005	
	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)	moyenne (ppm)	incert (%)	repro (%)	exact (%)		moyenne (ppm)	repro (%)
La (139)		<LDD				<LDD			<LDD	0,0023	3
Ce (140)	3,61	117,40	23	-3	2,78	32	3	21	23	3,51	10
Pr (141)		<LDD				<LDD			<LDD	0,03	2
Nd (146)		<LDD			0,40	113				0,47	6
Sm (147)		<LDD			0,40	120	46	21		0,51	15
Eu (153)		<LDD			0,26	86	15	-8		0,24	18
Gd (157)	6,43	221	29	-175	2,45	57	8	-4	62	2,34	14
Tb (159)	1,59	204	27	-77	0,92	39	5	-2	42	0,90	14
Dy (163)	15,63	130	8	-25	12,38	33	3	1	21	12,50	13
Ho (165)	6,79	109	15	-34	5,01	29	6	1	26	5,06	13
Er (166)	39,59	99	20	-49	28,58	24	4	-7	28	26,60	13
Tm (169)	9,25	107	25	-29	6,74	28	5	6	27	7,15	13
Yb (172)	91,87	92	18	-23	73,87	25	5	1	20	74,70	12
Lu (175)	19,86	93	16	-49	15,15	26	4	-14	24	13,30	13
La, Pr, Nd, Sm, Eu Ce et Gd à Lu		<LDD	<LDD	<LDD		103	30	7			
		130	20	-52		33	5	0	30		

Tableau II.11 : Récapitulatif des caractéristiques des analyses des terres dans le zircon 91500. Zr, Hf et Si ont été utilisés en standard interne. Les valeurs de référence sont les valeurs données dans Wiedenbeck et al., (2005) avec le système d'analyse le plus proche du notre, à savoir un quadripôle couplé à un laser de 193 nm. Les incertitudes (incert) sont données à titre d'exemple et représentent l'écart relatif aux concentrations calculé pour un seul cratère d'ablation. La moyenne est calculée à partir de 4 cratères d'ablation, * signifie qu'un seul cratère a permis d'obtenir une concentration supérieure à la limite de détection. Les reproductibilités (Repro), les exactitudes (Exact) et les différences entre les deux diamètres (dif 16-60) sont donnés en %.

Les incertitudes, reproductibilité et exactitudes sont relativement comparable pour les trois standards utilisés. En revanche on peut constater un plus grand écart entre les concentrations obtenu à 16 μm de diamètre d'ablation et ceux obtenu à 60 μm pour Si (20 à 45 %), et Hf (30 à 50 %) en standard interne alors que l'utilisation de Zr abouti à des différences comprises entre 1 et 30% (sauf pour Gd qui montre un écart de plus de 50% avec les trois éléments).

8.b.1. Effet du diamètre

Les terres rares peuvent être divisées en 2 groupes : celles dont les concentrations sont supérieures ou proches du ppm, Ce, Tb, Dy, Ho, Er, Tm Yb et Lu (essentiellement les terres rares lourdes et intermédiaires) ; et celles dont les concentrations sont en dessous du ppm (La, Pr, Nd, Sm, Eu) (Tableau II.11).

La, Pr et Nd sont sous leur limite de détection même avec un cratère d'ablation de 60 μm . Sm et Eu sont identifiés à 60 μm mais avec une grande incertitude (>80%) et sont sous la limite de détection à un diamètre de 16 μm .

Pour les autres éléments, le diamètre ne crée pas de fractionnement significatif (différence moyenne entre les deux diamètres est de 14%). Les reproductibilités et exactitudes sont comparables pour les deux diamètres (pas de différences significatives).

8.b.1. Standard externe.

Le standard NIST 610 déjà utilisé dans les précédentes études (Wiedenbeck et al., 2005) peut être utilisé pour analyser les terres rares dans le zircon par ablation laser-ICP-MS. La différence de matrice n'induit pas de fractionnement significatif sur les éléments.

8.b.2. Conclusion sur l'analyse des zircons

L'analyse des terres rares par LA-ICP-MS sur zircon à été validée. Le protocole mis en place utilise le Nist 610 comme standard externe, et Zr comme standard interne. Les incertitudes sont variables et dépendent des diamètres d'ablation utilisés et des concentrations en éléments considérés. Les reproductibilités sont comprises entre 5 et 30 % pour les deux diamètres, les exactitudes sont comprises entre 15 et 30%. Bien que ces dernières soient élevées, elles sont acceptables au vu des différences observables entre les différentes études précédemment réalisées (Wiedenbeck et al., 2005). A noter toutefois que les éléments à concentrations trop faibles ne peuvent pas être analysés même à un diamètre d'ablation de 60 μm .

8.c. Fluorites

8.c.1. *Protocole et conditions d'analyse*

L'analyse par ablation laser ICP-MS a été réalisée sur 3 fluorites homogènes VLB-2, CHAT et CHA-3B provenant respectivement de Saint Valbert (Vosges), Chatenet et Chaillac, (Nord Ouest du Massif Central.). Les concentrations en terres rares ont été calculées à l'aide d'une valeur de standard interne déterminée par la méthode semi-empirique.

Une partie des fragments des trois échantillons a été analysée par la technique globale ICP-MS par les services du SARM afin de déterminer leur contenu en terres rares. Ces analyses ont permis de comparer les valeurs des concentrations en ETR obtenues par LA-ICP-MS (méthode de calcul semi empirique) et par technique globale ICP-MS.

Les incertitudes pour chaque cratère, reproductibilités entre les cratères et exactitudes par rapport aux valeurs de référence, sont calculées sur les mêmes bases que les uraninites ou les carbonates (norme ISO). Les conditions d'analyse pour le laser et l'ICP-MS sont identiques à celles utilisées pour l'étude des carbonates.

8.c.2. *Méthode*

Lors de l'analyse de fluorites, le fluor qui est majoritaire ne peut être analysé par spectrométrie de masse en raison de la valeur élevée (17,4eV) de son potentiel d'ionisation.

La concentration du calcium (deuxième élément majoritaire des fluorites) utilisée comme standard interne doit donc être déduite en prenant en considération l'absence de F dans la liste d'éléments analysés

- 1) L'analyse par LA-ICP-MS est réalisée avec les éléments Mg, Ca, Mn, Fe, Sr et 14 ETR et un verre Nist 610 en standard externe.
- 2) Le calcul des concentrations en Ca par la méthode 'sans standard interne' aboutit à des concentrations supérieures à 99 % poids de Ca pour les 12 analyses réalisées (4 analyses par fluorites).
- 3) La formule la plus simple de la fluorite est CaF_2 . Dans cette formule idéale Ca est présent à 51,33 % poids et F à 48,67 % poids. La très forte domination du calcium, plus de 99% poids dans la liste des éléments analysés par LA-ICP-MS, suggère que les fluorites étudiées sont de formules générales très proches de la formule idéale CaF_2 . Les 99% poids de Ca obtenus par LA-ICP-MS ne représentent en réalité que 51,33 % poids dans la formule du minéral.

Au vu de ces résultats, la valeur du calcium en standard interne est choisie à 51,33% poids avec une erreur relative de 5%. La très forte dominance de Ca et la très bonne reproductibilité de sa concentration calculée sur les 12 analyses permettrait de choisir une erreur relative plus faible de l'ordre de 1%. Le choix de 5 % d'erreur permet de couvrir de manière assez certaine les erreurs possibles induites par la méthode d'estimation empirique.

8.c.3. Résultats

Les analyses des terres rares obtenues par LA-ICP-MS et celles obtenues par analyse globale par les services du SARM sont reportées dans le Tableau II.12. Les incertitudes, reproductibilités et exactitudes sont calculées suivant le protocole décrit dans la partie II.1.

Les incertitudes varient entre 30 et 100 % en fonction des concentrations (les éléments les moins concentrés montrent des incertitudes plus grandes que les éléments plus concentrés.) Les quelques éléments qui montrent des incertitudes supérieures à 100 % sont des éléments à faible concentration (inférieure à 1 ppm).

Les reproductibilités entre les analyses d'un même échantillon varient entre 2 et 48 %. Une fois de plus les éléments les moins concentrés montrent les plus grandes variations entre analyses. De manière générale, les reproductibilités sont de l'ordre de 15 à 20 %.

Les valeurs obtenues par LA-ICP-MS sont comparées à celles fournies par le SARM (Fig. II.13, D). On constate que les valeurs obtenues par LA-ICP-MS s'écartent rarement de plus de 20 % des valeurs de référence et ne dépassent que très rarement 30 %.

Aussi les spectres ETR normalisés aux chondrites des différents échantillons obtenus par LA-ICP-MS sont comparables à ceux obtenus par technique globale (Fig. II.13, A, B et C).

		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Chaillac															
LA-ICP-MS	Moy	12,53	28,18	4,12	24,08	12,41	8,40	19,19	3,08	19,33	3,47	8,55	0,78	3,34	0,18
	±	10,16	22,00	3,04	18,88	10,05	6,75	14,89	2,12	16,14	2,74	6,61	0,77	3,40	0,20
	Moy	18,75	35,51	4,80	24,48	13,07	5,86	14,10	2,51	13,69	2,34	6,27	0,50	1,83	<LDD
	±	7,01	15,04	2,05	10,26	6,71	2,23	7,28	1,04	6,13	1,12	3,48	0,41	1,60	
	Moy	12,95	26,62	4,25	23,85	11,75	7,56	20,87	3,27	19,03	3,59	7,61	0,78	3,14	0,35
	±	7,43	14,35	2,32	14,59	7,45	3,96	11,08	1,65	10,01	1,81	4,39	0,53	2,07	0,28
	Moy	16,68	34,45	4,35	23,47	8,64	6,35	17,39	2,97	20,40	2,97	7,52	0,72	3,40	0,20
	±	10,19	21,26	2,43	13,90	5,44	3,68	10,42	1,80	15,85	1,89	4,47	0,51	2,41	0,30
SARM		16,28	33,77	5,392	25,67	10,88	7,008	16,99	2,87	16,85	3,041	7,102	0,757	3,146	0,324
repro.	(%)	20	14	7	2	17	16	16	11	17	18	12	19	25	39
exact.	(%)	7	8	23	7	-5	-1	-5	-3	-7	-2	-5	9	7	33
Chatenet															
LA-ICP-MS	Moy	10,05	17,40	2,39	11,44	2,69	1,57	2,92	0,51	3,49	0,74	2,09	0,34	1,97	0,36
	±	8,44	11,47	1,66	8,86	2,12	1,33	2,23	0,41	3,35	0,52	1,65	0,29	1,87	0,31
	Moy	9,94	24,16	2,64	12,51	3,31	1,66	3,34	0,59	3,32	0,58	1,96	0,33	1,61	0,32
	±	6,53	15,82	1,51	8,45	2,51	1,30	2,53	0,41	2,29	0,42	1,41	0,28	1,34	0,28
	Moy	6,91	13,32	1,70	6,54	2,52	1,33	2,36	0,41	2,28	0,44	1,45	0,19	0,99	0,21
	±	3,78	7,55	0,96	4,08	1,58	0,88	1,67	0,26	1,69	0,28	0,92	0,17	0,83	0,16
	Moy	8,27	13,76	2,12	8,50	2,22	1,20	2,60	0,44	2,52	0,59	1,61	0,21	1,51	0,22
	±	5,36	8,41	1,45	5,72	1,72	0,86	1,90	0,28	1,88	0,39	1,15	0,18	1,07	0,17
SARM		7,451	13,7	1,886	7,297	1,92	1,349	2,288	0,391	2,468	0,511	1,473	0,211	1,431	0,227
repro.	(%)	17	29	18	28	17	15	15	16	20	20	17	28	27	26
exact.	(%)	-15	-20	-15	-25	-29	-6	-18	-20	-15	-13	-17	-21	-6	-18
Saint Valbert															
LA-ICP-MS	Moy	2,03	10,55	1,71	13,78	19,55	6,74	46,33	6,67	40,99	7,10	16,16	1,40	7,13	0,91
	±	0,77	6,13	0,67	6,45	8,45	2,55	16,03	2,30	13,56	2,73	5,79	0,61	2,86	0,46
	Moy	4,00	8,65	1,68	10,23	19,60	6,56	43,67	6,84	38,65	5,86	13,86	0,92	6,63	0,62
	±	2,90	5,75	0,81	4,61	8,78	2,44	13,91	2,09	11,31	1,88	4,84	0,62	3,62	0,50
	Moy	1,42	7,88	1,28	11,25	14,28	4,75	36,03	5,44	33,66	6,52	14,11	1,25	6,32	0,70
	±	0,73	3,45	0,62	5,86	6,97	2,23	13,22	2,03	12,95	2,51	8,06	0,63	3,62	0,52
	Moy	1,97	8,54	1,36	10,51	13,22	5,05	35,14	5,97	34,87	5,70	14,47	1,68	6,35	0,82
	±	1,88	8,09	0,65	4,92	6,30	2,40	13,77	2,38	13,39	2,37	5,70	0,87	3,40	0,49
SARM		3,002	8,847	1,455	10,24	13,77	4,796	32,74	5,256	28,79	4,901	10,6	1,169	5,806	0,684
repro.	(%)	37	13	15	14	20	18	14	10	9	10	7	24	6	17
exact.	(%)	28	-1	-3	-11	-17	-17	-19	-16	-22	-22	-28	-11	-12	-10

Tableau II.12 : Récapitulatif des concentrations (ppm), des incertitudes (ppm) pour chaque analyse, des reproductibilités (%) entre les analyses, des exactitudes (%) (Comparées aux valeurs obtenues par ICP-MS, SARM) en ETR obtenues par LA-ICP-MS.

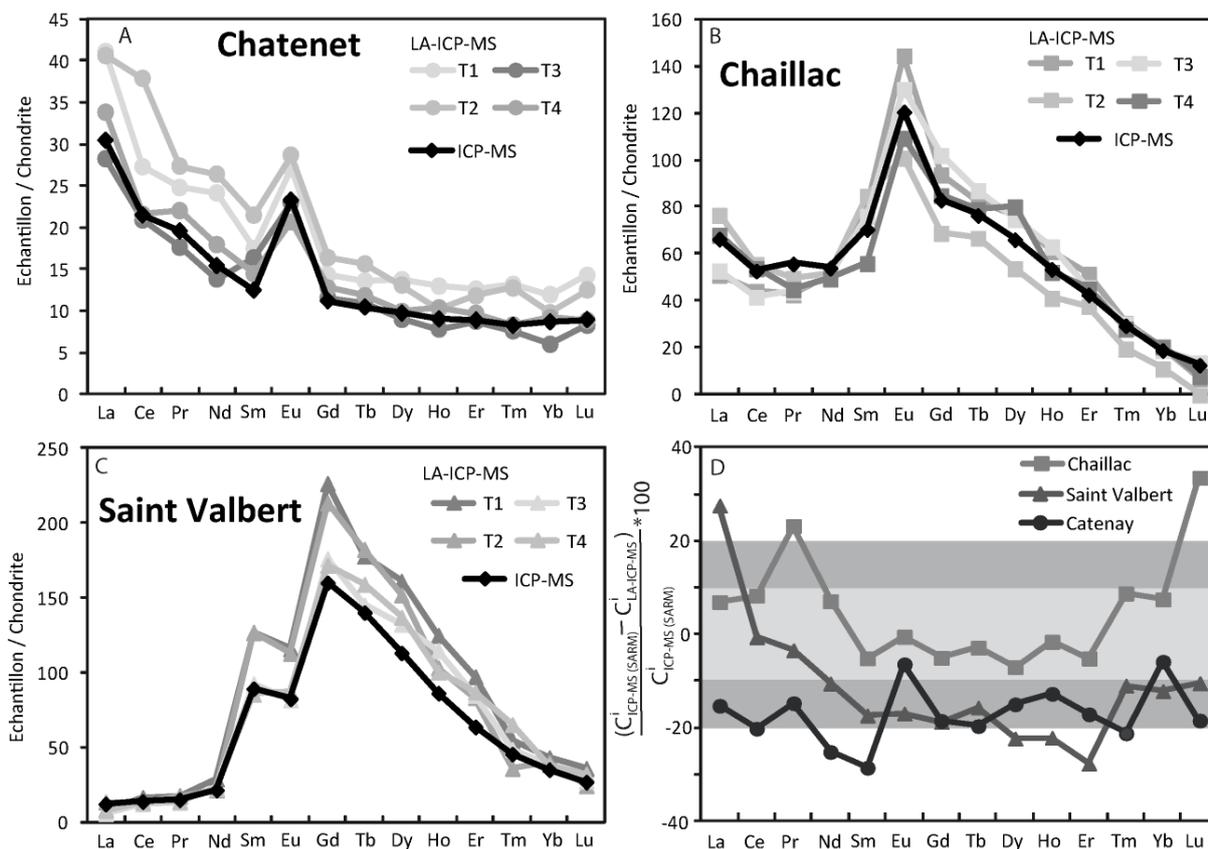


Fig. II.13 : Spectres ETR obtenus par LA-ICP-MS et ICP-MS pour les échantillons de A) Chatenet, B) Chaillac, C) Saint Valbert. D) Exactitude exprimée en % pour les trois échantillons.

8.c.4. Conclusion

L'utilisation de la méthode de calcul semi empirique pour l'estimation de la concentration du standard interne a été testée et validée sur les fluorites. De plus l'estimation peut être réalisée en utilisant un verre standard NIST 610 en standard externe.

Les incertitudes obtenues pour chaque analyse sont comprises entre 30 et 100% à un diamètre d'ablation de 60 μm . Les incertitudes les plus grandes (au delà de 50 %) s'observent pour les éléments dont les concentrations sont faibles, proches ou en dessous de 1 ppm.

Les reproductibilités entre analyses d'un même échantillon sont comprises entre 2 et 48 %. Les reproductibilités les moins bonnes (les valeurs les plus élevées) s'observent pour les éléments les moins concentrés. En moyenne, les reproductibilités sont comprises entre 15 et 20 % et sont tout à fait comparables à celles obtenues sur d'autres matrices.

La comparaison des valeurs obtenues par LA-ICP-MS à celles obtenues par l'analyse globale par ICP-MS montre des variations (exactitude) comprises très généralement entre 5 et 20%. Quelques éléments montrent des variations comprises entre 20 et 30 % et très peu au dessus de 30%. Ces valeurs d'exactitude sont tout à fait comparables à celles obtenues sur d'autres matrices et permettent de valider l'analyse des terres rares dans les fluorites par LA-ICP-MS, d'une part en utilisant un verre NIST 610 en standard externe, d'autre part en estimant la concentration du standard interne par la méthode semi empirique.

9. Conclusion générale.

L'ablation laser ICP-MS est une technique destructive. Ce type d'analyse ne doit donc être réalisé qu'une fois toutes les autres analyses peu ou pas destructives et utiles à la compréhension des phénomènes géologiques ont été réalisées. De plus, s'agissant d'une technique ponctuelle qui nécessite l'utilisation d'un « Standard interne », la connaissance des zones à analyser doit être définie le mieux possible. Pour ce faire, la procédure d'analyse suivante apporte une bonne maîtrise des données acquises par LA-ICP-MS.

- 1) Observation par microscopie optique pour définir les minéraux et les zones d'intérêt.
- 2) Caractérisation pétrographique par microscopie optique et électronique à balayage (tailles des plages et choix des zones à analyser). Si les zones sont mal définies, les analyses ponctuelles (sonde électronique et LA-ICP-MS) risquent d'être entachées d'erreurs (mélange de plusieurs zones de chimie différente lors de l'ablation)
- 3) Détermination des concentrations en éléments majeurs par sonde électronique de chaque zone à analyser. Ce sont ces concentrations qui seront utilisées comme standard interne. De la précision de ces analyses découle la précision des mesures obtenues par LA-ICP-MS.

A ce stade, l'analyse par LA-ICP-MS peut être envisagée. De plus, dans cette étude, des analyses isotopiques par sonde ionique (SIMS) des uraninites pour datation sont réalisées avant l'analyse des terres rares par LA-ICP-MS.

- 4) Mesure des rapports isotopiques U/Pb par SIMS sur les oxydes d'uranium, pour datation isotopique de chaque zone à analyser.
- 5) Analyse des terres rares par LA-ICP-MS pour chaque zone considérée.

L'analyse des terres rares par LA-ICP-MS a été validée avec succès sur des oxydes d'uranium, des carbonates, des apatites, des zircons et des fluorites. Dans les cinq cas, un verre standard certifié (Nist 610) peut être utilisé comme standard externe.

Les limites de détection sont toujours proches du ppm voir inférieures même pour de faibles diamètres d'ablation (16 μm). Les reproductibilités et exactitudes sont toujours proches de 20%.

Les incertitudes dépendent du diamètre d'ablation mais en général ne dépassent pas les 30% pour l'uraninite. Elles sont cependant plus grandes pour les carbonates, car l'ablation d'une poudre engendre de grandes variations de matière ablatée d'une ablation à l'autre ce qui se traduit par une grande variation dans l'amplitude du signal. L'utilisation d'un solide permettrait très certainement de les réduire. Les fortes incertitudes obtenues à 16 μm de diamètre pour l'apatite peuvent s'expliquer par la faible concentration de ces éléments dans la matrice (proche des limites de détection) et par le fait que le minéral peut éventuellement présenter des micro zonations chimiques qui induisent de grandes variations dans le signal.

Les standards internes sont à chaque fois des éléments majeurs de la matrice. U pour les uraninites, Ca pour les carbonates, les apatites et les fluorites, Zr pour les zircons.

De plus les méthodes de calcul 'sans standard interne' et 'semi-empirique' ont été testées et validées dans le cas de minéraux à structure et formule stœchiométrique simple comme les fluorites.

Dans les cinq cas, un protocole d'analyse a été élaboré afin de pouvoir réaliser des analyses des terres rares en routine sur des échantillons naturels pour ces cinq types de matrice.

Idéalement tous les autres minéraux présents dans les gisements d'uranium devraient faire l'objet d'une validation similaire, afin que l'analyse des terres rares soient réalisées sur l'ensemble des minéraux des séquences paragenétiques des gisements.

De plus, d'autres éléments traces également marqueurs de sources et de processus pourraient faire l'objet d'analyses par LA-ICP-MS.

CHAPITRE III

APPLICATION AUX GISEMENTS DE TYPE DISCORDANCES DU CANADA

1. Rappel des objectifs

En raison de la réduction considérable de l'exploration d'uranium depuis la fin des années 1980, les recherches universitaires en métallogénie de l'uranium étaient limitées aux gisements à fortes teneurs, en particulier de ceux type discordance. De ce fait une quantité importante de données ont pu être acquises sur ces gisements. Ainsi, leur genèse et évolution commence à être mieux connues.

Cependant les processus de formation de ces concentrations s'avèrent complexes, impliquant le transport d'éléments chimiques sur de grandes distances sous des conditions de pression, température et chimie des fluides variables (Kyser et al. 2000). De plus ces gisements sont souvent soumis à des processus de remobilisations susceptibles d'altérer profondément la minéralisation initiale.

La détermination des chronologies de mise en place, et des conditions physico-chimiques de transport et de dépôts des éléments à l'échelle de ces grands bassins sédimentaires pour conduire à des concentrations économiques restent un enjeu majeur pour la compréhension des mécanismes de genèse de ces gisements.

Ces gisements de type discordance sont surtout connus au Canada et en Australie et représente 33 % de marché globale de l'uranium Cuney et Kyser (2008) En Australie les minéralisations sont beaucoup moins massives que celles de leur homologue du Canada. En effet, le bassin d'Athabasca situé dans le Saskatchewan au Canada concentre les gisements les plus riches au monde (tel que Cigar Lake et Mac Arthur River). Il a fait l'objet d'intense campagne géophysique et de forage durant ces dernières années, à la recherche de nouvelles occurrences uranifères. Des campagnes d'explorations moins importantes ont été réalisées autour du bassin du Thelon à quelques centaines de kilomètres plus au Nord dans le Nunavut. Ce bassin a été proposé comme un homologue au bassin d'Athabasca et donc susceptible de présenter des gisements d'importance (Cuney et Kyser 2008).

L'objectif de ce chapitre est double :

Analyser les éléments majeurs, traces et terres rares dans les oxydes d'uranium du gisement de Shea Creek (Athabasca), pour lequel de nouvelles et importantes concentrations ont récemment été découvertes à grande profondeur (entre 600 et 900m) et localisées à la fois dans les grès, à la discordance et dans le socle. L'objectif de cette étude est d'étudier différentes générations d'oxydes d'uranium pour suivre l'évolution des conditions de dépôt en fonction de leur localisation géologique (dans les grès, à la discordance ou dans le socle) et en fonction du temps.

Analyser les éléments majeurs, traces et terres rares dans les oxydes d'uranium du gisement de d'End Grid (Thelon). L'objectif est de comparer les signatures en terres rares obtenues sur les oxydes d'uranium de ce gisement à celles obtenues sur les gisements d'Athabasca et de montrer l'apport de ces analyses pour contraindre le modèle de genèse de ce gisement.

2. Etat des connaissances

Les gisements d'oxyde d'uranium de type discordance sont définis de cette manière car ils se localisent généralement au voisinage du contact entre un socle archéen à paléoprotérozoïque et des bassins sédimentaires mésoprotérozoïques de l'Athabasca (au nord du Saskatchewan, Canada) et de Kombolgie (au nord de l'Australie). Il existe cependant quelques différences importantes entre les gisements canadiens et australiens : les gisements de type discordance d'Australie ont des teneurs beaucoup plus faibles en uranium et ils ne sont jamais localisés dans les grès contrairement aux gisements du bassin d'Athabasca.

Mais tous les modèles de formations des gisements de type discordance font appel à un front de réduction proche de la discordance entre les grès protérozoïques et les lithologies métamorphosées du socle. Deux modèles différents sont proposés pour expliquer la formation de ces gisements en terme de source du métal. Le premier considère la dissolution de l'uranium des formations du socle, et même celui d'une source aussi réfractaire que la monazite comme la source de l'uranium (Cuney et al, 2002), alors que le second considère que l'uranium provient de la dissolution de minéraux détritiques porteurs d'U (phosphates, monazite, zircon) du bassin lui-même (Kyser et al., 2000). En revanche les deux modèles s'accordent pour dire que le fluide minéralisateur provient du bassin.

Plusieurs autres gisements sont provisoirement classés dans les gisements de type discordance comme par exemple les gisements en relation avec les bassins du Thelon (Renac et al., 2002) ou de Baker Lake (Rainbird et Hadlari, 2000) au Canada, ou encore ceux du bassin de Pasha-Ladoga en Russie (Lobaev 2005). Toutefois, ces minéralisations uranifères ne possèdent pas toutes les caractéristiques des gisements de type discordance. Leur appartenance à ce type génétique de dépôt est encore l'objet d'un débat scientifique, et mérite d'être démontrée.

3. Le bassin de l'Athabasca

3.a. Contexte géologique

3.a.1. *Le bassin de l'Athabasca*

Le bassin de l'Athabasca situé dans le Saskatchewan au Canada (Fig. III.14) est essentiellement constitué de sédiments fluviaux ou marins de faible profondeur (Ramaeckers, 1990). Ces sédiments sont en grande partie des grès arénitiques et des conglomérats. Des formations constituées de shale et dolomie sont préservées dans la structure Carswell (Ouest Athabasca, au nord du gisement de Shea Creek). Les grès sont matures et une très faible proportion de minéraux accessoires est observée. Cet assemblage sédimentaire correspond à quatre séquences de dépôts entre 1760 Ma et 1500 Ma séparées par des épisodes érosifs (Ramaeckers et al. 2007). Les sources les plus probables du remplissage sédimentaire résultent du démantèlement des chaînes orogéniques Trans-Hudson à l'Ouest et Thelon-Talston à l'Est (Macdonald, 1980 ; Hoeve et Quirt, 1984 ; Rainbird et al, 2007). La profondeur d'enfouissement maximale du bassin, estimée à 5km (Pagel, 1975), a été atteinte vers 1400-1500 Ma (Bell et Macdonald, 1982 ; Armstrong et Ramaeckers, 1985 ; Kotzer et Kyser, 1993 ; Laverret, 2002).

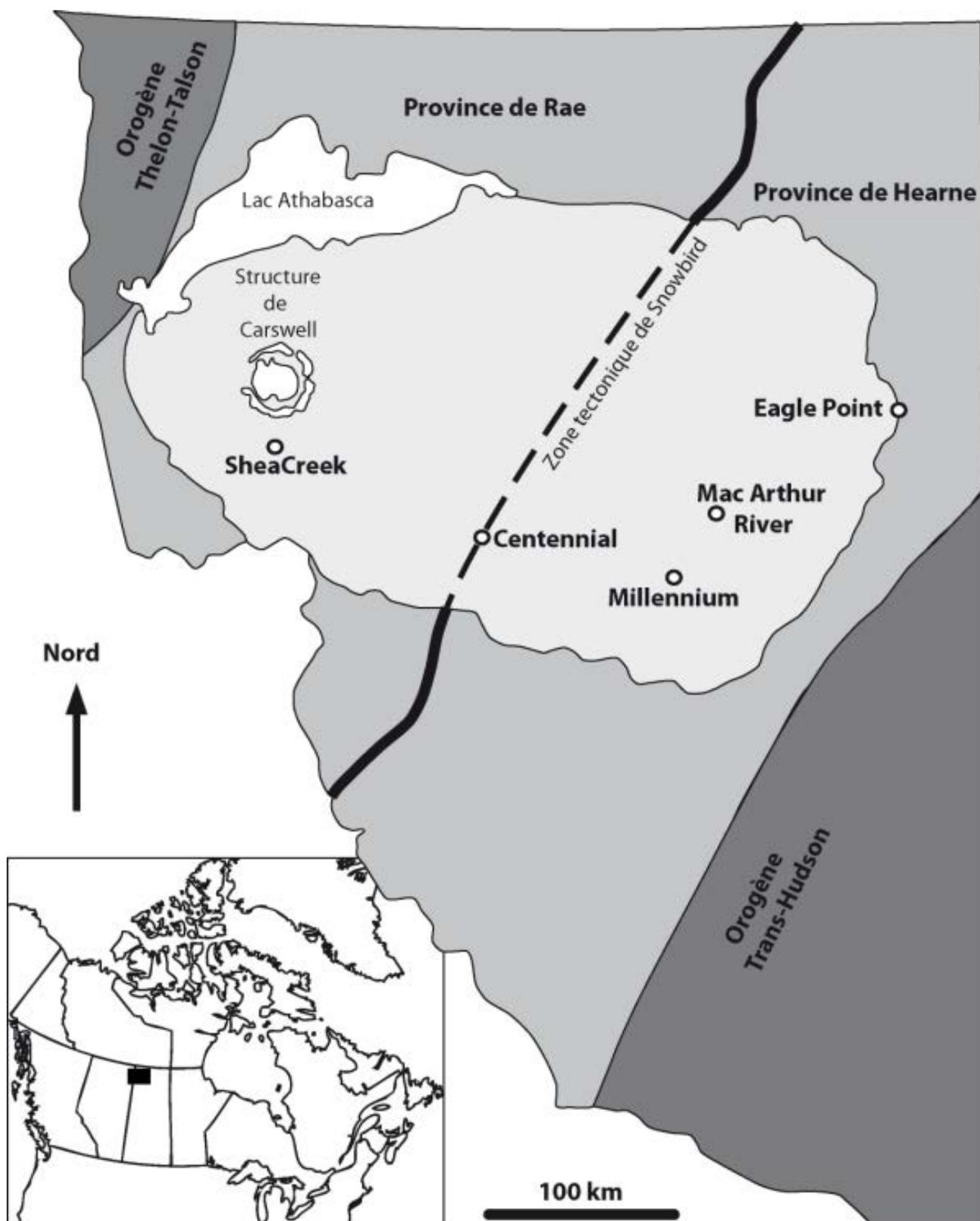


Fig. III.14 : Localisation du bassin d'Athabasca dans le Saskatchewan (modifier de Card et al. 2007).

3.a.2. *Le socle*

Le bassin repose en discordance sur un socle archéen, magmatique, volcanique et métamorphique. Ce socle appartient à la province structurale de Churchill. Cet ensemble s'est formé par des processus d'accrétion et de collision durant la période 1700-2000 Ma. Il peut être divisé en unités crustales, elles même divisibles en zones lithotectoniques majeures (Lewry et al., 1985). Le bassin d'Athabasca repose sur trois zones lithotectoniques qui sont : la province de Hearne sur la moitié Est, la province de Rae sur la moitié Ouest, et la zone magmatique de Talson à l'extrême Ouest (Fig. III.14). Sous le bassin, le socle est altéré sur une zone pouvant atteindre quelques dizaines de mètres de puissance appelée régolite dont la formation est encore débattue.

3.b. Caractéristiques géologiques des minéralisations uranifères

3.b.1. *Les paragenèses*

Le bassin d'Athabasca renferme les gisements d'uranium parmi les plus riches tant par leur tonnage que par leur teneur. Ils se sont formés majoritairement au niveau de la discordance entre le socle et la couverture et sont généralement localisés à l'intersection de systèmes de failles riches en graphite (parmi d'autres, Hoeve et al., 1980 ; Quirt, 1989 ; Jefferson, et al., 2007). La zone minéralisée constituée d'uraninite et/ou pechblende est toujours entourée d'un halo d'altération argileux d'illite, chlorite et kaolinite.

Deux types de paragenèses existent pour les minéralisations :

Paragenèses dites polymétalliques, riches en oxydes d'uranium, et éléments métalliques tels que, Ni, Cu, Co, Fe, V, Zn, Mo, Au, et en As.

Paragenèses dites monométalliques riches en oxydes d'uranium et pauvres en éléments métalliques

Les paragenèses monométalliques sont observées le plus souvent dans le socle (Millenium, MacArthur par exemple), alors que les paragenèses polymétalliques sont situées à la discordance (Cigar Lake, Key Lake par exemple). Des exceptions sont toutefois observées comme par exemple pour le gisement de Shea Creek qui contient des dépôts polymétalliques (U, V ou Cu) aussi bien à la discordance que dans le socle ou dans les grès du bassin.

3.b.1. Les âges

De nombreuses données géochronologiques U-Pb ont été acquises sur les minéralisations uranifères des gisements du bassin d'Athabasca (Fig. III.15). Il en ressort une gamme d'âges très divers. Les plus courants, compris entre 1330 à 1380 Ma se retrouvent dans presque tous les gisements d'uranium du bassin d'Athabasca. (Cumming et Krstic, 1992 ; Philippe et al., 1993 ; Kister, 2003). D'autres âges plus anciens, compris entre 1460 à 1540 Ma, ont été obtenus par analyse ponctuelle par LA-ICP-MS (Fayek et al., 2002b ; Alexandre et Kyser, 2003). Ces auteurs considèrent que tous les âges plus récents correspondent à des remobilisations, l'âge le plus probable de dépôt initial devant être autour de 1590 Ma (Alexandre et al., 2009).

De nombreux âges compris entre 1300 et 800 Ma et entre 400 Ma et l'actuel ont été déterminés dans la plupart des gisements. Ces âges obtenus par intercept supérieur sont généralement attribués à des événements de remobilisation pour les âges anciens (de 1300 à 800 Ma), et les âges les plus jeunes (de 400 Ma à l'actuel) sont expliqués par l'intervention des fluides météoriques (Hoeve et Quirt, 1984 ; Kotzer et Kyser, 1995 ; Mercadier et al., 2011b).

Très peu d'âges intermédiaires entre 800 et 500 Ma ont été obtenus avec suffisamment de fiabilité. La majorité de ces âges sont déterminés par intercept inférieur.

3.b.2. Les modèles génétiques

Pour expliquer l'existence des deux types de paragenèses, poly et monométallique, Fayek et Kyser (1997) se basent sur l'analyse des terres rares dans des oxydes d'uranium d'âges supposés précoces (entre 1300 et 800 Ma) prélevés dans des environnements géologiques différents (dans le socle, et à la discordance). Dans leur modèle, ils font intervenir deux fluides pour les minéralisations à la discordance, et un seul pour les minéralisations du socle. Selon ces auteurs, les minéralisations à la discordance proviennent d'un mélange entre un fluide de bassin riche en uranium et en terres rares lourdes, avec un fluide de socle riche en terres rares et en métaux de base, aboutissant à la précipitation d'oxydes d'uranium à forte teneur globale en terres rares, particulièrement enrichis en terres rares intermédiaires et avec un rapport terres rares légères/terres rares lourdes proche de 1 (minéralisation dite de type Egress). En revanche, seul le fluide de bassin interviendrait pour les minéralisations de socle. La réduction du fluide se ferait au contact des minéraux du socle. Les oxydes d'uranium formés ont une plus faible teneur globale en terres rares, et sont plus enrichis en terres rares légères avec un rapport terres rares lourdes/terres rares légères supérieur à 1 (minéralisation dite de type Ingress).

Cependant, dans certaines minéralisations incluses dans le socle (P-Patch et Eagle Point) Mercadier et al., (2011b) ont mis en évidence des phénomènes de remobilisation des terres rares par un front d'oxydoréduction. Les auteurs suggèrent l'apport d'un fluide météorique tardif (plus jeune que 400 Ma) qui permettrait la dissolution des uraninites anciennes et des aluminophosphate sulfates (APS) présents dans le milieu. Les oxydes d'uranium redéposés par ce fluide seraient donc enrichis en terres rares légères (apportées par la dissolution des APS) exactement comme ceux observés par Fayek et Kyser (1997). Mercadier et al., (2011b) proposent que ces oxydes d'uranium enrichis en terres rares légères représentent des dépôts de type front d'oxydoréduction tardif. Des signatures en terres rares similaires ont été mises en évidence sur des oxydes d'uranium présents à la discordance : Shea Creek, Mac Arthur, Cigar Lake (Cumming et Krstic, 1992 ; Philippe et al., 1993 ; Cuney et al., 2002 ; Kister, 2003 ; Bonhoure et al., 2007).

Les différences entre les formes de spectres observées par Fayek et Kyser (1997) ne seraient donc pas liées à des modèles de genèse différents en fonction des localisations géologiques lors de la formation des minéraux, mais plutôt à des modèles de genèse différents dû à une remobilisation tardive des minéraux déjà présents quelle que soit la localisation géologique.

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence les variations des signatures en ETR des oxydes d'uranium selon la localisation des minéralisations : dans les grès, à la discordance ou bien dans le socle, ces trois types de minéralisation étant présents dans le gisement à Shea Creek, et de préciser les variations des spectres ETR des oxydes d'uranium en fonction de l'âge de leur dépôt et/ou des éventuelles remobilisations.

4. Application au gisement de Shea Creek (Athabasca)

4.a. Introduction

La majorité des minéralisations de type discordance du Saskatchewan (Canada) ont été découvertes à l'Est du bassin d'Athabasca. Cependant, d'autres minéralisations massives du même type ont également été mises en évidence à l'Ouest du bassin telle que celle de Shea Creek localisée à environ 15 Km au Sud de la structure de Carswell (Rippert et al. 2000) (Fig. III.14)

A la différence des autres gisements du bassin d'Athabasca, le gisement de Shea Creek présente une zone minéralisée importante dans les grès du bassin, ainsi qu'à la discordance et qui se poursuit à plus de 200 m de profondeur dans le socle (Fig. III.16).

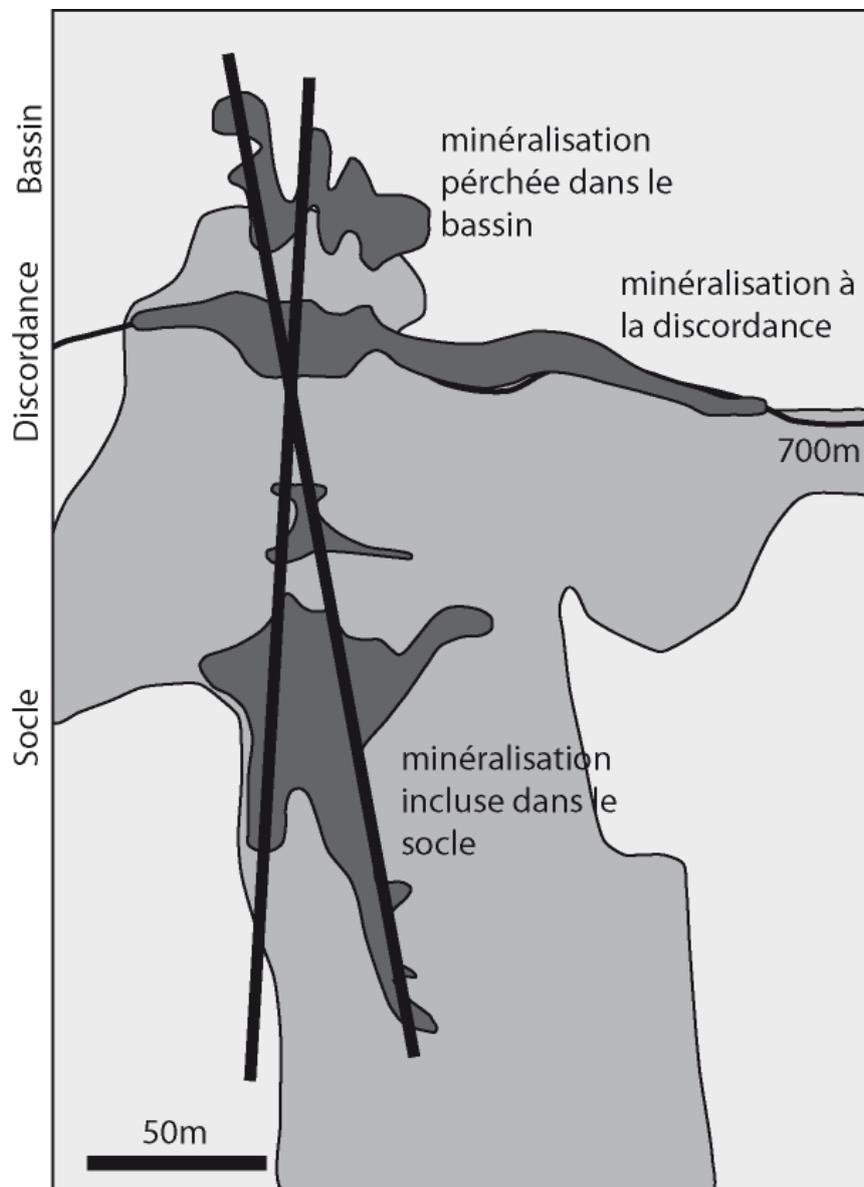


Fig. III.16 : Coupe schématique des différentes localisations géologiques des occurrences minéralisées du gisement de Shea Creek

Ces minéralisations sont associées aux mêmes types d'altérations que celles qui ont été décrites dans les autres gisements : blanchiment et hématisation des zones périphériques, minéraux argileux (illite, sudoite), alumino-phosphate sulfate (APS) et dravite (Lorilleux, et al., 2002 ; Laverret, 2002). Les études des paléofluides du secteur Sud (Anne) et Nord (Colette) du gisement de Shea Creek révèlent également une similitude dans leur composition chimique (deux saumures distinctes, à dominante sodique et calcique respectivement), et des conditions pression-température de dépôt avec les autres gisements du bassin d'Athabasca (Derome 2002).

L'étude réalisée par Kister (2003) a permis de mettre en évidence quatre évènements dans le gisement de Shea Creek. Une minéralisation primaire datée à 1200 Ma, sur les grains d'oxydes d'uranium disséminés et une remobilisation massive à 400 Ma. Cet évènement, déjà connu dans les autres gisements du bassin comme un évènement mineur (Cluff Lake : Bell, 1985 ; Cigar Lake : Philippe et al., 1993 ; Mac Arthur : Cumming et Krstick, 1992), semble être ici largement dominant. Deux autres phases minéralisatrices ont été datées à 160 Ma et 60 Ma. Bonhoure et al., (2007) montre que ces dernières phases d'oxydes d'uranium présentent des spectres de terres rares dont la forme est différente de ceux obtenus sur les minéralisations datées à 1200 Ma (spectres obtenus par SIMS sur les mêmes échantillons que Kister 2003). Ces formes sont en accord avec celles obtenues par Mercadier (2008) sur Eagle Point et interprétées comme un dépôt de front d'oxydoréduction tardif.

4.b. Procédure d'analyse

4.b.1. Sélection des échantillons

Les échantillons sélectionnés pour les analyses isotopiques U-Pb, les analyses par sonde électronique des éléments majeurs et analyses par ablation laser ICP-MS des éléments des terres rares proviennent de deux districts du gisement de Shea Creek : Anne et Kianna (Tableau III.13). Pour cela, des analyses par ablation laser ICP-MS ont été réalisées sur divers échantillons localisés dans des amas minéralisés ayant des localisations distincts par rapport à la discordance et d'âges très différents. Ces échantillons ont été sélectionnés dans des sondages pour obtenir les minéralisations les moins altérées. Puis, nous avons utilisé la microscopie optique, et la microscopie électronique à balayage pour choisir les zones analysées. Les analyses par microsonde électronique (comme décrit dans le chapitre 2) ont permis d'identifier les plages d'oxydes d'uranium présentant des distributions en U et Pb les plus homogènes possibles. Des mesures isotopiques U-Pb sur chaque échantillon sélectionné ont été réalisées par microsonde ionique selon le protocole décrit dans le chapitre 2 sur les mêmes zones que les analyses LA-ICP-MS pour la détermination des concentrations en terres rares.

Pour la minéralisation de Kianna, les échantillons 9545-13 et 9545-14 représentent la minéralisation perchée dans les sédiments du bassin (à 680 m de profondeur). Ces deux échantillons ont été prélevés à 20 cm de distance dans le même forage (forage n° 114-5). L'échantillon 9545-25 provient d'un autre puits et est représentatif de la minéralisation incluse dans le socle (à 830 m de profondeur), la discordance se trouvant aux alentours de 720 m de profondeur pour la zone échantillonnée. Macroscopiquement, dans ces trois échantillons, la minéralisation apparaît sous forme d'oxyde d'uranium massif, et présente des évidences d'altérations tardives (micro-fracturation).

Pour la minéralisation du district d'Anne, les échantillons 9545-44A et 9545-44B ont été sélectionnés à la discordance (702 m de profondeur) et proviennent d'un seul et même échantillon sur lequel deux lames minces ont été réalisées (Tableau III.13). La minéralisation se présente sous forme de grains d'uranium de quelques dizaines de micromètres disséminés dans une matrice de composition variée (quartz, carbonate, sulfure de Zn et Pb,...). L'échantillon 9603-1 représente une minéralisation localisée dans le socle. Cet échantillon montre clairement deux générations différentes de minéraux d'uranium : une première génération sous forme d'oxydes d'uranium disséminé en fragments plurimillimétriques, une deuxième génération d'oxyde d'uranium collomorphe en dépôt direct sur des quartz automorphes.

	provenance	N° forage	cote échantillon (m)	cote discordance (m)	type de minéralisation	description
9545-13	Kianna	114-5	683,4	714	perché	Oxydes d'uranium collomorphes sans altération
9545-14	Kianna	114-5	683,2	714	perché	Oxydes d'uranium massifs altérés et parsemés d'APS
9545-25	Kianna	115-9	829,3	732	socle	Oxydes d'uranium massifs altérés (plusieurs générations)
9545-44A	Anne	131-3	702,5	710	discordance	Grains d'oxydes d'uranium (<500µm) disséminés dans un grès
9545-44B	Anne	131-3	702,5	710	discordance	Grains d'oxydes d'uranium (<500µm) disséminés dans un grès
9603-1	Anne	123-2	801,8	750	socle	Deux type d'oxyde d'U distinct, débrit dans matrice et pechblende sur Quartz

Tableau III.13 : Récapitulatif des localisations des zones de prélèvement des échantillons et descriptif rapide. Les cotes de profondeur des échantillons et de la discordance sont données en mètre.

4.b.2. Les instruments

Les analyses ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre 2 à savoir : i) observation par microscopie optique et microscopie électronique à balayage (MEB) pour la reconnaissance des textures (Laboratoire G2R), ii) analyse par sonde électronique pour obtenir les concentrations en éléments majeurs de chaque zone étudiée (Laboratoire SCMEM), iii) analyse isotopique par SIMS pour la détermination des âges des

minéralisations (Laboratoire CRPG), iv) analyse par LA-ICP-MS pour l'obtention des concentrations en terres rares.

4.c. Caractérisation texturale, chimique et isotopique des oxydes d'uranium de première génération.

L'observation des textures, les analyses en éléments majeurs et les compositions isotopiques permettent de différencier plusieurs générations d'oxyde d'uranium. Une génération supposée primaire, et une ou plusieurs générations plus tardives (de cristallisation, de remobilisation ou d'altération).

4.c.1. *Pétrographie*

De manière générale, tous les échantillons observés au MEB présentent des zones d'intensité de gris variables, pour un même réglage de contraste. Des zones très claires qui sont donc plus riches en éléments lourds tels que le plomb et l'uranium, et des zones plus sombres qui contiennent des éléments plus légers tels que la silice. Kister (2003) avait nommé les zones les plus claires HAZ pour High Atomic number Zone, et les zones les plus sombres LAZ pour Low Atomic number Zone. Pour des raisons de clarté et de facilité nous garderons les mêmes appellations dans la suite du texte.

Les générations qui semblent les plus précoces ont été observées dans les échantillons 9603-1, 9545-44B et 9545-44A (Fig. III.17, Fig. III.18, Fig. III.19, respectivement). Ces oxydes d'uranium se caractérisent par une forte émission d'électrons rétrodiffusés en microscopie électronique. Dans ces trois échantillons, les minéraux d'uranium se présentent sous forme de grains ou fragments (de quelque dizaines de micromètres pour 9545-44A et 9545-44B à quelques millimètres pour 9603-1) qui sont disséminés dans la matrice encaissante contrairement aux autres échantillons pour lesquels les oxydes d'uranium se présentent de manière massive.

Macroscopiquement, l'échantillon 9603-1 se différencie des deux autres. Il a été prélevé dans une fracture du socle, et montre deux types de minéralisations clairement distinctes macroscopiquement (Fig. III.17, A et B). Le premier type se présente sous forme de fragments : Ces grains d'oxydes d'uranium disséminés dans une matrice carbonatée semblent représenter l'uraninite précoce U1. Une observation au MEB a été réalisée le long d'un de ces fragments d'oxyde d'uranium (Fig. III.17, D). Les extrémités du fragment d'oxyde d'uranium montrent une forte altération. Dans son ensemble, ce fragment d'oxyde d'uranium est assez hétérogène, comme le montrent les variations d'intensités de gris au MEB, témoignant d'altérations tardives. Le deuxième type d'oxyde d'uranium se présente sous forme collomorphe et recouvre un peigne de quartz automorphes (Fig. III.17, C). Ici encore, l'hétérogénéité des oxydes d'uranium est mise en évidence par imagerie MEB. Des figures de remplacements d'anciens cristaux de quartz automorphe par de l'oxyde d'uranium sont observables (Fig. III.17, C). Une partie de ces oxydes d'uranium est incluse dans le quartz suggérant un synchronisme de cristallisation entre les deux phases minérales

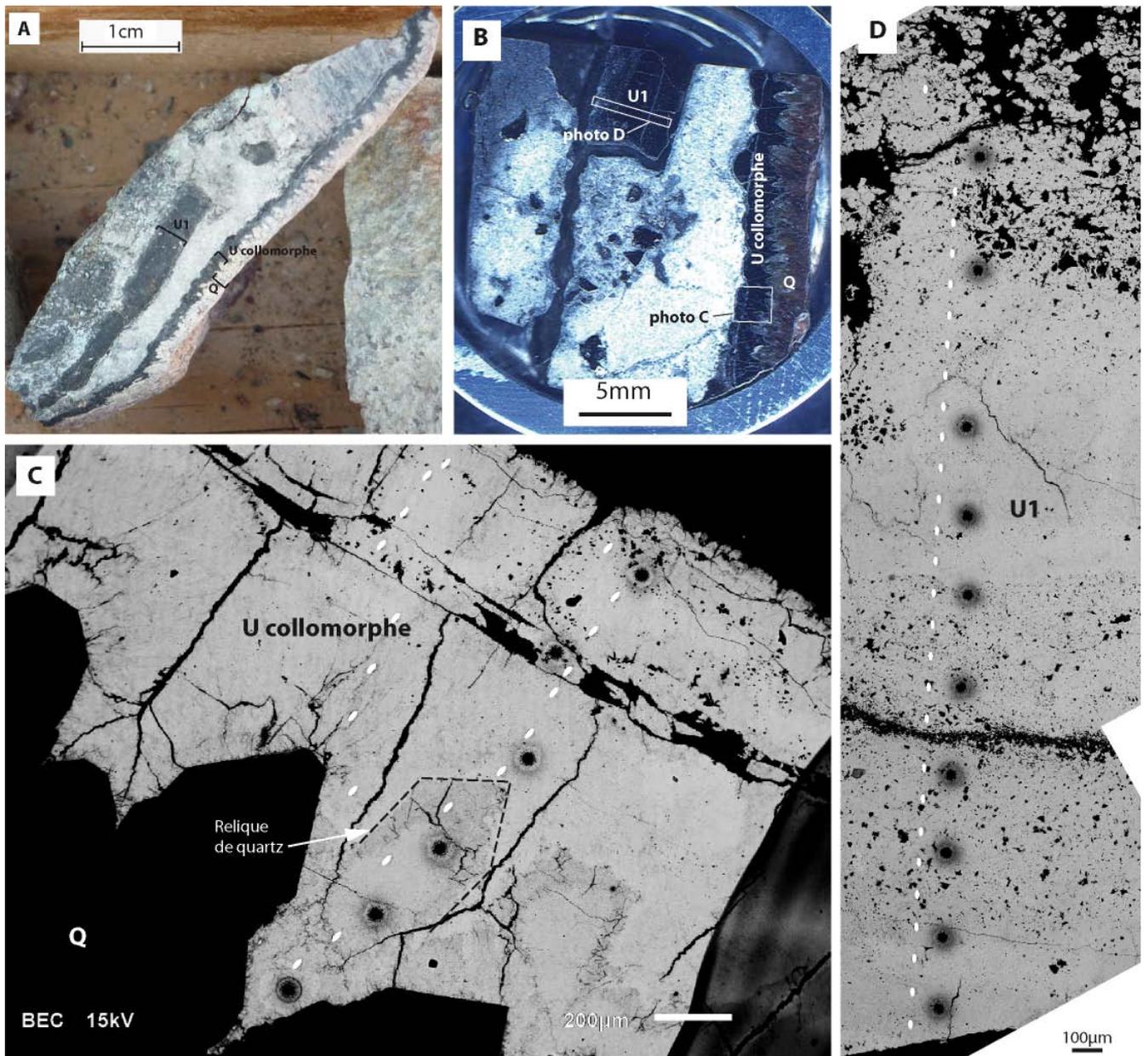


Fig. III.17: Photographie par microscopie optique et électronique de l'échantillon 9603-1. A) Photographie de l'échantillon macroscopique. B) Photographie de l'échantillon macroscopique après préparation pour analyse. C) Photographie MEB réalisée sur l'oxyde d'uranium collomorphe. D) Photographie MEB réalisée sur l'oxyde d'uranium de première génération. U1= uranium de première génération, Q= quartz. Les d'analyses SIMS (en blanc environ 10µm de diamètre) et LA-ICP-MS (en gris et noir, 24 µm de diamètre) sont facilement reconnaissables.

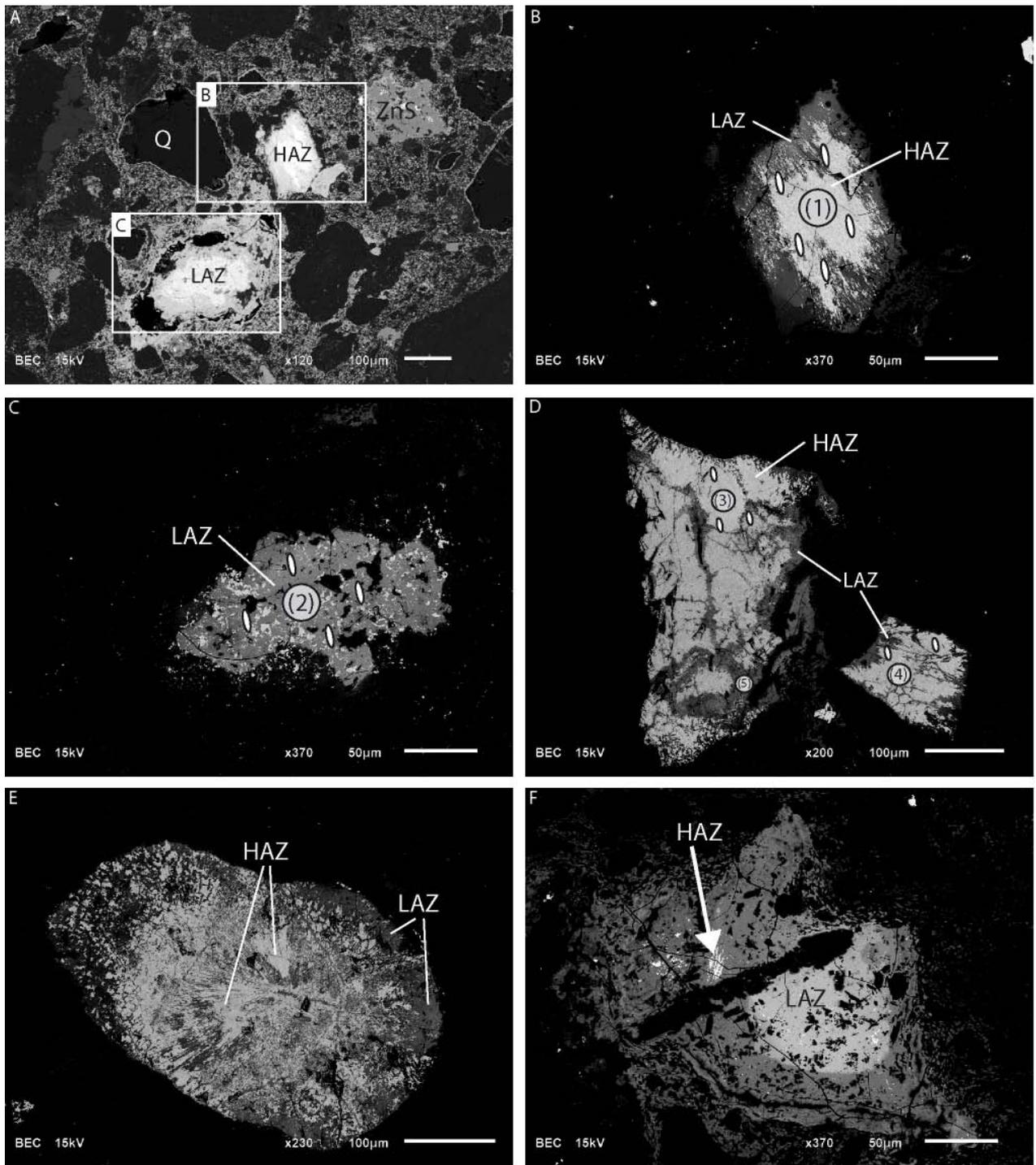


Fig. III.18 : Photographie MEB de différents oxydes d'uranium de l'échantillon 9545-44B. A) Relation entre l'uraninite anguleuse peu altérée (HAZ et l'altération LAZ) B) Agrandissement sur l'uraninite anguleuse de la photo A. C) Agrandissement sur l'oxyde d'uranium altéré de la photo A. D et E) Autres grains d'uranium anguleux (D) ou arrondis (E) représentatifs des zones moins altérées, HAZ. F) Autre oxyde d'uranium, dont l'altération a effacé les formes anguleuses, dans lequel on distingue une relique d'un oxyde d'uranium beaucoup plus riche en Pb., Q= quartz, ZnS = Sphalérite. HAZ= oxydes d'uranium à forte réflectivité en électrons rétrodiffusés, LAZ= zone à faible réflectivité, donc altéré. Les ellipses blanches représentent les positions des analyses SIMS et les cercles gris avec un chiffre les positions des analyses LA-ICP-MS.

Dans l'échantillon 9545-44A, l'observation en microscopie permet de mettre en évidence un grain d'uranium arrondi (Fig. III.19). Cependant très peu de variations d'intensité des électrons rétrodiffusés ont été observées au MEB. Seules quelques fractures semblent remplies d'un oxyde d'uranium de masse atomique moyenne plus faible (LAZ). Provenant du même échantillon macroscopique que la lame 9545-44B, des grains d'oxydes d'uranium arrondis ont également été observés dans la lame 9545-44B (Fig. III.18, E). Les analyses isotopiques nous permettent de définir cet échantillon d'oxyde d'uranium comme une deuxième génération U2.

Dans l'échantillon 9545-44B, (Fig. III.18, A), les oxydes d'uranium possèdent des formes anguleuses du fait d'une bréchification (Fig. III.18, A, B et D). Des altérations (perte de Pb, zone LAZ au MEB) sont observables en bordure de grains et dans les micro-fractures qui parcourent les cristaux. Certains oxydes semblent avoir été totalement remaniés au point que leur forme n'est plus distinguable (Fig. III.18, A, C, F). Certaines zones minéralisées montrent des zones HAZ en reliques incluses dans une zone LAZ d'oxyde d'uranium dont les faces cristallines initiales ne sont plus distinguables (Fig. III.18, F).

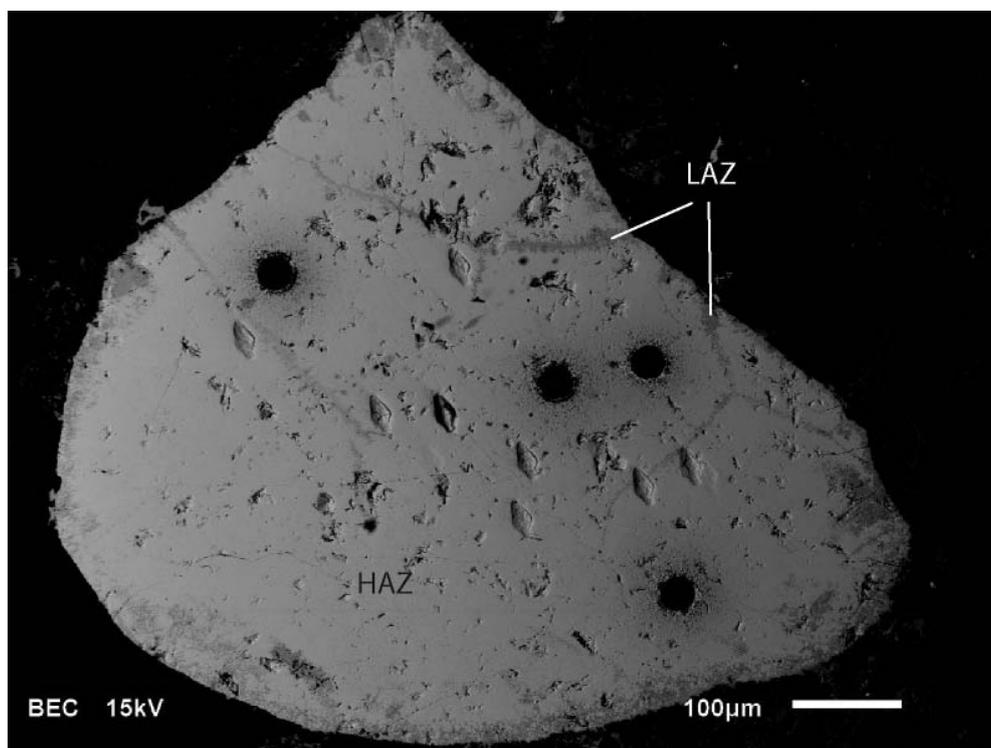


Fig. III.19: Photographie en microscopie électronique à balayage d'un grain d'oxyde d'uranium arrondi dans la matrice gréseuse de l'échantillon 9545-44A. Les cratères issus des analyses par LA-ICP-MS (ronds noirs) et par sonde ionique (losanges) sont visibles.

4.c.2. Composition en éléments majeurs

Les résultats des analyses pour la composition en éléments majeurs des oxydes d'uranium des échantillons 9603-3, 9545-44A et 9545-44B par microsonde électronique sont reportés dans le Tableau III.14.

		Na ₂ O	SiO ₂	K ₂ O	CaO	FeO	PbO	ThO ₂	UO ₂	Total
9603-1 (U1) fragment	moyenne	<ld	0,97	0,27	1,72	0,35	8,23	<ld	83,19	95,06
	Dev. Std.	<ld	0,78	0,02	0,47	0,15	2,63	<ld	1,82	1,33
	min	<ld	0,21	0,22	0,83	0,02	2,01	<ld	76,11	91,04
	max	<ld	3,34	0,30	2,94	0,66	14,19	<ld	86,28	97,31
	nb.		46	46	46	46	46	46	46	46
collomorphe	moyenne	<ld	0,53	0,29	1,27	0,24	11,28	<ld	81,80	96,15
	Dev. Std.	<ld	0,36	0,04	0,41	0,12	2,10	<ld	1,56	0,92
	min	<ld	0,12	0,25	0,67	0,02	7,38	<ld	78,93	94,36
	max	<ld	1,48	0,40	2,57	0,44	14,73	<ld	84,47	97,81
	nb.		27	27	27	27	27	27	27	27
9545-44A (U2)	moyenne	<ld	0,58	0,24	1,54	0,35	11,00	<ld	81,91	95,93
	Dev. Std.	<ld	0,18	0,06	0,24	0,09	1,42	<ld	0,94	0,64
	min	<ld	0,33	0,14	1,26	0,23	8,58	<ld	80,93	94,79
	max	<ld	0,87	0,34	1,97	0,50	12,53	<ld	83,68	96,72
	nb.		7	7	7	7	7	7	7	7
9545-44B (U3) HAZ	moyenne	0,08	0,86	0,24	1,66	0,43	10,39	<ld	82,15	96,01
	Dev. Std.	0,05	0,25	0,02	0,26	0,11	1,05	<ld	1,08	0,75
	min	0,01	0,48	0,21	1,19	0,30	9,04	<ld	80,11	94,90
	max	0,18	1,27	0,29	1,98	0,63	12,60	<ld	83,87	97,07
	nb.		12	12	12	12	12	12	12	12
LAZ	moyenne	0,08	4,80	0,24	2,17	0,84	1,46	<ld	82,07	91,99
	Dev. Std.	0,04	0,65	0,02	0,09	0,15	1,34	<ld	2,25	1,57
	min	0,04	4,13	0,21	2,07	0,59	0,22	<ld	80,12	89,76
	max	0,14	5,84	0,26	2,32	0,98	3,55	<ld	84,85	93,58
	nb.		5	5	5	5	5	5	5	5

Tableau III.14: Composition en éléments majeurs des oxydes d'uranium des échantillons 9603-1, 9545-44A et 9545-44B., Dev. Std= déviation standard, Min = valeur minimale, Max= valeur maximale, nb= nombre de points d'analyses utilisés pour le calcul de la moyenne et de la déviation standard.

Dans l'échantillon 9603-1 les deux formes d'oxydes d'uranium montrent une grande variation dans leur concentration en PbO (entre 16 et 7 % poids pour le fragment et entre 15 et 2% poids pour l'oxyde collomorphe). Les concentrations en UO₂ varient plus faiblement, entre 78 et 86 % poids tout confondu. De plus, la majorité des concentrations sont comprises entre 80 et 84 % poids d'UO₂ (Fig. III.20, F). Les domaines de variations en UO₂ et PbO se recouvrent largement suggérant que les deux oxydes d'uranium ne représentent qu'une seule génération ayant subi des altérations d'intensité variable. La perte de PbO s'accompagne d'une incorporation de SiO₂ principalement (Fig. III.20, B). L'incorporation de silice et la perte en plomb semblent plus fortes pour l'oxyde d'uranium collomorphe. L'oxyde d'uranium collomorphe et le fragment d'oxyde d'uranium ont probablement subi des degrés d'altérations différents. Les variations en CaO sont similaires pour les deux formes d'oxydes, comprises entre 0,5 et 3% poids et ne montrent aucune corrélation significative avec les autres éléments.

Dans l'échantillon 9545-44A tout comme pour la majorité des analyses de l'échantillon 9603-1, les concentrations en UO₂ varient entre 80 et 84% poids (Fig. III.20). Les concentrations en PbO au contraire de l'échantillon précédent, varient beaucoup moins (entre 13 et 8% poids). Les variations en SiO₂ et CaO sont très faibles. SiO₂ n'est présent qu'à moins de 1% poids, et CaO est présent entre 1 et 2% poids. Ces deux éléments ne montrent aucune corrélation avec d'autres éléments.

Dans l'échantillon 9545-44B, les zones des oxydes d'uranium anguleux à plus forte réflectivité en électrons rétrodiffusés HAZ, et les zones altérées à plus faible réflectivité LAZ (Fig. III.20), présentent des compositions chimiques distinctes (Tableau III.14).

Les concentrations en UO₂ des zones HAZ varient entre 80 et 84% comme pour l'uraninite de l'échantillon 9545-44A et comme pour la majorité des points d'analyses (tout oxyde confondu) de l'échantillon 9603-1. Aussi les concentrations en PbO de ces zones HAZ varient faiblement, entre 13 et 8 % poids comme pour l'échantillon 9545-44A. De plus, les concentrations en SiO₂ sont inférieures à 1% poids et celles de CaO sont comprises entre 1 et 2 % poids. De manière générale, les concentrations en éléments majeurs des zones HAZ des échantillons 9545-44B et 9545-44A se projettent toutes dans le même domaine (Fig. III.20).

Pour les zones LAZ de l'échantillon 9545-44B les concentrations en UO₂ restent similaires, entre 80 et 85% poids, à celles des zones HAZ. En revanche ces zones LAZ sont largement dépourvues en PbO (0 à 4 % poids) par rapport aux zones HAZ (Tableau III.14). Ces zones LAZ sont fortement enrichies en silice par rapport aux zones HAZ (4,8% poids de SiO₂ pour les zone LAZ contre moins de 1% poids pour les zones HAZ).

Pour un point d'analyse localisée, une concentration de 3% poids de SiO₂ est mise en évidence et est intermédiaire entre les concentrations des zones LAZ et HAZ (Fig. III.20, A). Cet analyse a été obtenue sur une petite zone HAZ (inférieure à 5 µm) au cœur d'une zone LAZ (Fig. III.18, F). Au vu des faibles dimensions de cette zone, il est possible que le volume analysé chevauche sur la zone LAZ. Le résultat de l'analyse serait donc un mélange des signatures des deux zones HAZ et LAZ, ce qui expliquerait la forte concentration en SiO₂ observée couplée à la forte concentration en PbO.

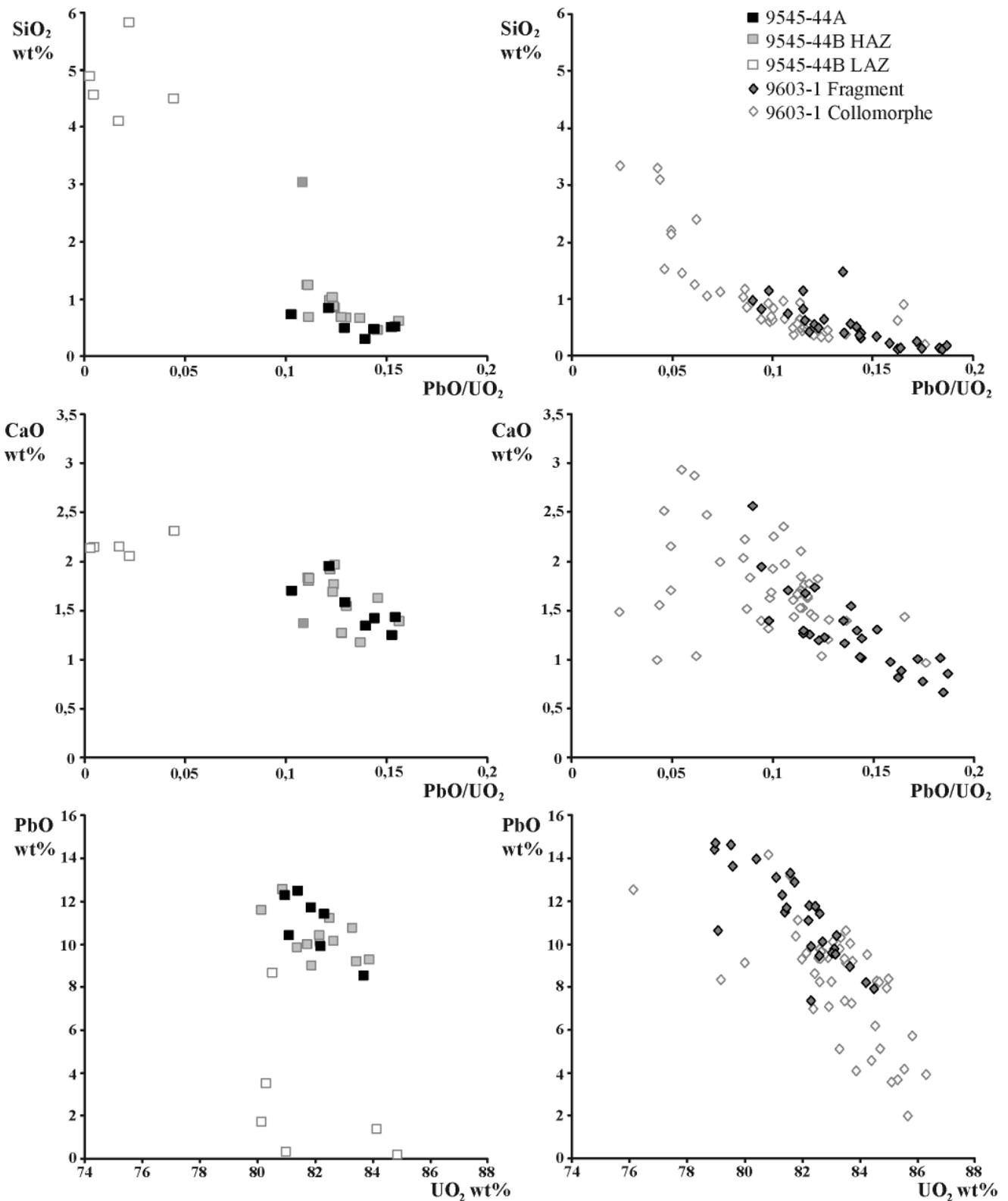


Fig. III.20 : Concentrations en % poids d'oxyde (SiO₂, CaO, PbO, UO₂) obtenues par microsonde électronique sur les différentes générations d'oxydes d'uranium des échantillons, 9603-1, 9545-44A et 9545-44B.

4.c.3. Géochronologie isotopique U-Pb

Les observations microscopiques couplées aux analyses à la sonde électronique ont permis de sélectionner les zones les plus homogènes possibles pour réaliser des analyses isotopiques.

Sur le fragment d'uraninite de l'échantillon 9603-1, 16 analyses localisées ont été obtenues et 10 permettent de définir une discordia (Fig. III.21, A). Il semblerait que cet oxyde d'uranium ait subi des altérations importantes, comme le montre la très grande variation des teneurs en plomb malgré une variation modérée des teneurs en Si et Ca, qui rendent difficile une interprétation fiable des âges. Cependant quelques points importants peuvent être retenus :

-Dix points d'analyses sélectionnés dans le cœur du fragment d'oxyde d'uranium U1 permettent de définir un intercept supérieur à 1340 ± 40 Ma qui pourrait correspondre à l'âge du dépôt initial des oxydes d'uranium dans le gisement. Les ellipsoïdes ne sont pas colinéaires sur la discordia calculée, ceci montre que même ces zones analysées ont probablement subi plusieurs épisodes d'altération tardive. Cependant, on peut noter qu'une des analyses se projette à proximité de la Concordia vers 1300 Ma.

-L'intercept inférieur à 475 ± 74 Ma pourrait correspondre à l'épisode de remobilisation le plus important ayant conduit à une forte perte en plomb expliquant la discordance élevée de la plupart des analyses. De plus, cet âge a été retrouvé par intercept supérieur sur d'autres échantillons qui seront discutés par la suite.

-Les six autres points d'analyses restant ne permettent pas de définir de droite de corrélation significative. Toutefois, deux analyses réalisées sur la bordure du fragment d'oxyde d'uranium U1 sont concordants vers 850 Ma. Cet âge est similaire à celui obtenu sur l'oxyde d'uranium collomorphe de cet échantillon.

Sur l'oxyde d'uranium collomorphe de l'échantillon 9603-1, un certain nombre d'analyses sont proches de la Concordia, mais avec des âges variant de 820 à 900Ma. Huit points ont été sélectionnés pour déterminer la meilleure discordia qui a toutefois un MSWD élevé (MSWD=10) (Fig. III.21, B) Les âges obtenus sont d'environ 900 ± 25 Ma pour l'intercept supérieur et 168 ± 110 pour l'intercept inférieur. A noter que cet âge est identique aux âges de deux points d'analyses concordant obtenus en bordure sur l'oxyde d'uranium précoce (environ 850 Ma). Tout comme l'oxyde d'uranium précoce daté à environ 1300 Ma sur cette échantillon, la dispersion des analyses montre que cet échantillon a subi plusieurs événements d'altérations.

Sur l'échantillon 9545-44A, sept analyses ont permis de déterminer une discordia (Fig. III.21, C). L'intercept supérieur définit un âge de 1193 ± 10 Ma. L'intercept inférieur très proche de 0 (-76 ± 85 Ma), La faible valeur du coefficient de corrélation (MSWD) 2,5, et la faible discordance des compositions isotopiques laissent supposer que cet oxyde d'uranium a subi une faible perte en plomb essentiellement par diffusion continue. Certains points d'analyses sont situés au dessus de la Concordia des âges. Ceci suggère soit un enrichissement en Pb radiogénique de la zone analysée soit un appauvrissement en uranium. Le plomb étant très mobile dans la structure des oxydes d'uranium, il est possible que localement certaines zones s'appauvrissent en Pb au profit de zones avoisinantes qui s'enrichissent.

Sur l'échantillon 9545-44B, cinq analyses ont été réalisées sur une zone HAZ de petite taille, bordée d'oxydes d'uranium de réflectivité plus faible (LAZ) (Fig. III.18, B). Les analyses sont toutes discordantes (Fig. III.21, D) Dans le détail, les points d'analyses les plus discordants (rapport U/Pb les plus faibles) ont été obtenus sur les zones LAZ en bordure du minéral. La faible dimension de la zone non altérée du cristal (zone la plus riche en plomb, environ 50µm), n'a permis de ne réaliser qu'une seule analyse au rapport U/Pb élevé (le point d'analyse le plus haut sur la Fig. III.21, D). Le coefficient de corrélation des points de la discordia MSWD est inférieur à 1. Les âges ainsi obtenus sont de 1030 ± 22 Ma pour l'intercept supérieur et proche de 0 (-39 ± 8 Ma) pour l'intercept inférieur. Cette valeur inférieure laisse supposer, ici aussi, que la zone datée n'a pas subi d'évènement d'altération entre le moment de sa formation supposée à 1030 Ma et aujourd'hui.

D'autres analyses ont été réalisées sur des zones LAZ (Fig. III.18, C) et HAZ (Fig. III.18, D). L'ensemble des analyses sur les deux zones LAZ et HAZ permet de définir une droite discordia relativement bien corrélée (MSWD=4,7) (Fig. III.21, E). L'intercept supérieur définit un âge de 1004 ± 19 Ma et l'intercept inférieur, un âge proche de 0. Les analyses réalisées sur la zone LAZ sont toutes proches de l'intercept inférieur, alors que les analyses réalisées sur la zone HAZ sont toutes proches de l'intercept supérieur. Au vu de ces résultats, et malgré les différences de textures et des variations chimiques observées (enrichissement en silice et perte de plomb des zones LAZ par rapport aux zones HAZ), les zones LAZ et HAZ représentent probablement une même génération d'oxydes ayant subi des altérations à des degrés divers (faible pour les HAZ et fort pour les LAZ).

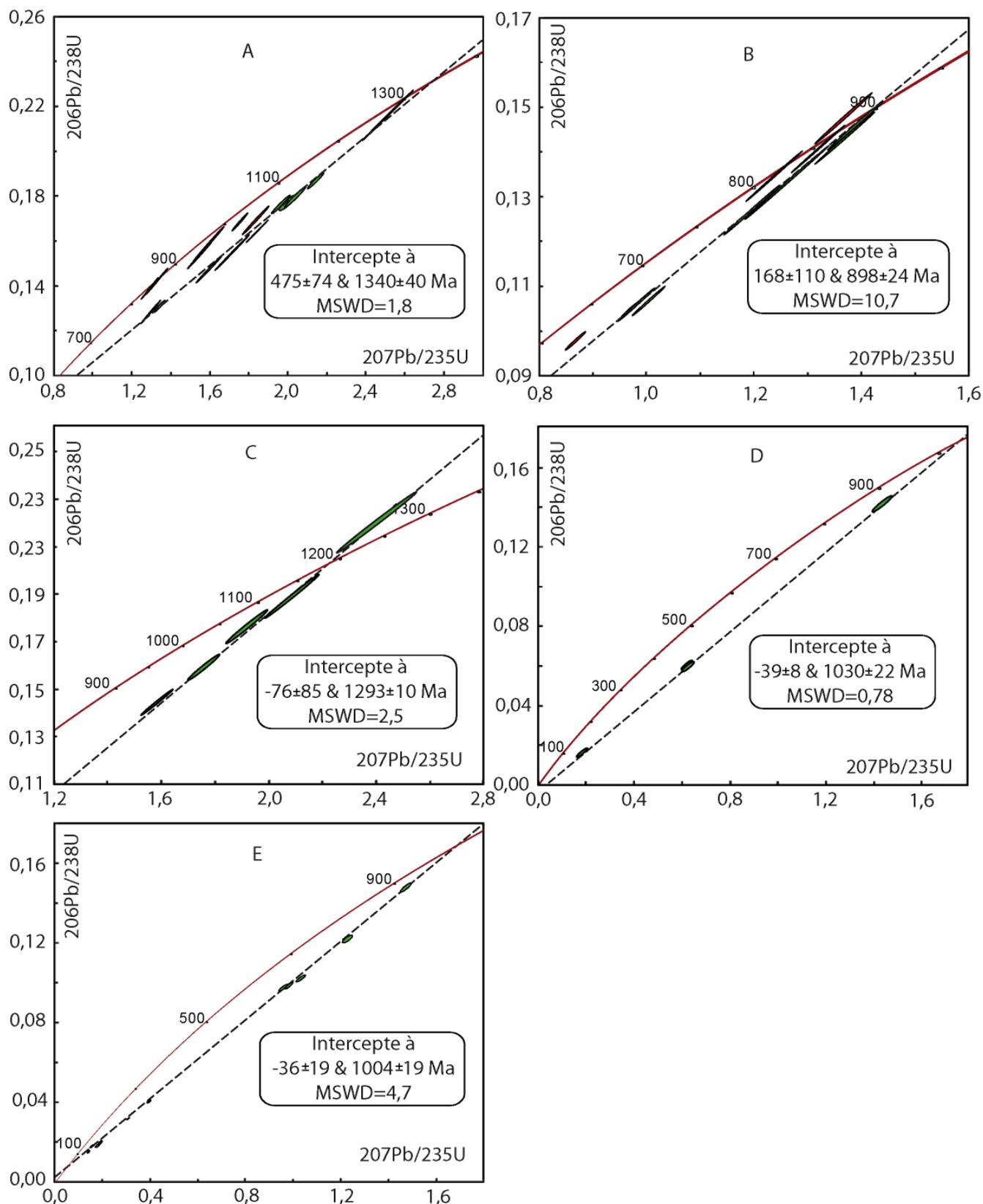


Fig. III.21: Graphiques Concordia réalisés sur les uraniumites des échantillons : 9603-1 fragment (A), collomorphe (B) ; 9545-44A (C) ; 9545-44B, Zone HAZ (D) et zone HAZ et LAZ (E). Sur la concordia E, les analyses réalisées dans la zone HAZ sont proches de l'intercept inférieur et les analyses réalisées sur la zone LAZ sont proches de l'intercept supérieur.

4.c.4. Composition en éléments des terres rares des uraninites.

La composition en éléments des terres rares (ETR) des oxydes d'uranium a été déterminée pour la plupart des analyses sur les mêmes zones que celles sélectionnées pour les datations isotopiques U/Pb. Les concentrations en ETR obtenues sur les uraninites les plus précoces sont reportées dans le Tableau III.15. Ces concentrations ont été normalisées aux valeurs des chondrites de Evens, (1978) (Fig. III.22, A, B, C et D).

Le fragment d'oxyde d'uranium de l'échantillon 9603-1 localisé dans le socle et daté à 1340 ± 40 Ma (le plus précoce) montre des spectres d'ETR enrichis en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères (Fig. III.22, A). Une anomalie négative en europium est également observable. Les analyses réalisées sur l'oxyde d'uranium collomorphe daté à 898 ± 24 Ma de ce même échantillon définissent des spectres ETR assez similaires à ceux du fragment (Fig. III.22, B). Le fractionnement des terres rares légères et lourdes (représenté par les rapports La/Sm et Tb/Yb respectivement) n'est pas significativement différent au vu des incertitudes de chaque analyse (Fig. III.22, E), La/Sm est compris entre 0,01 et 0,03 et le rapport Tb/Yb entre 2 et 3. L'amplitude de l'anomalie négative en europium est assez similaire pour toutes les analyses réalisées sur cet échantillon (Eu^*/Eu compris entre 0,5 et 0,6). Le fragment d'oxyde d'uranium et l'oxyde d'uranium collomorphe de l'échantillon 9603-1 possèdent la même signature en terres rares, malgré les âges et les degrés d'altérations différents. On peut toutefois noter que l'oxyde d'uranium collomorphe présente des concentrations en ETR supérieures à celle du fragment (Fig. III.22, F) (environ 4500 à 5000 ppm de terres rares pour l'oxyde collomorphe, et entre 3000 et 4500 pour le fragment d'oxyde) (Tableau III.15).

De manière générale, les spectres obtenus sur l'échantillon 9545-44A localisé à la discordance sont enrichis en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères. Les fractionnements des terres rares légères et lourdes sont identiques pour trois des analyses, entre 0,01 et 0,02 pour La/Sm et entre 5 et 6 pour Tb/Yb (Fig. III.22, E). La quatrième analyse montre un enrichissement en terres rares légères par rapport aux trois autres (La/Sm d'environ 0,05), malgré les incertitudes de mesures. L'anomalie en europium est faiblement marquée (Eu^*/Eu entre 0,5 et 0,6 (Fig. III.22, F)).

Les quatre analyses localisées réalisées sur l'échantillon 9545-44B également localisé à la discordance permettent de définir trois formes de spectres :

-Le spectre (1) (Fig. III.22, D) a été obtenu sur la zone HAZ d'un oxyde d'uranium anguleux (Fig. III.18, A et B) daté à 1030 ± 21 Ma. Ce spectre est enrichi en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères. Le fractionnement en terres rares légères est similaire aux trois spectres identiques de l'échantillon 9545-44A : La/Sm \approx 0,01 (Fig. III.22, E). Bien que le fractionnement en terres rares lourdes semble un peu plus marqué pour ce spectre que pour les trois spectres identiques de l'échantillon 9545-44A (Yb/Tb \approx 6,5 contre 5,5 pour l'échantillon 9545-44A), la différence n'est pas significative compte tenu des incertitudes de mesures. L'anomalie négative en europium d'environ 0,6 est également comparable avec les anomalies négatives d'environ 0,5 à 0,6 de l'échantillon 9545-44A. En revanche, la concentration globale de tous les ETR de l'ordre de 3800 ppm est légèrement supérieure aux concentrations d'environ 3000 à 3200 ppm obtenues sur l'échantillon 9545-44A (Tableau III.15).

-Le spectre (2) (Fig. III.22, D) a été obtenu sur la zone LAZ de l'oxyde d'uranium très pauvre en plomb (2% poids de PbO) et très enrichi en Si (5% poids de SiO₂). La forme du spectre est similaire à celle du spectre de la zone HAZ dans la partie des terres rares intermédiaires à lourdes (de Sm à Lu), à savoir enrichie en terres rares intermédiaires par rapport aux autres. Les terres rares légères montrent un très fort enrichissement par rapport aux spectres obtenus dans la zone HAZ (1) (concentration en La de 600 ppm pour la zone LAZ contre seulement 5ppm pour la zone HAZ) (Tableau III.15). Le rapport La/Sm est de 3, il n'a pas été représenté sur la Fig. III.22, E pour ne pas dilater la figure. La valeur du rapport Tb/Yb est voisine de 5 et est donc comparable aux valeurs obtenues pour le spectre (1). L'anomalie en Europium de 0,65 reste assez proche de l'anomalie obtenue sur la zone HAZ. La concentration en terres rares globale d'environ 2600 ppm est plus faible que dans la zone HAZ (3800 ppm pour l'analyse (1)). Cependant les contributions sont très différentes. En effet pour le spectre (2) de la zone LAZ, la somme des concentrations en terres rares légères (La, Ce, Pr et Nd) est de 1555±450 ppm contre 245±66 ppm pour la zone HAZ (1) alors que la somme des terres rares lourdes (Er, Tm, Yb, Lu) est de 152±49 ppm pour la zone LAZ (2) contre 445±124 ppm pour la zone HAZ (1). Le spectre (5) a été obtenu sur une zone LAZ en contact avec une zone HAZ (Fig. III.18, D), sa forme est identique à celle du spectre (2). Ceci confirme que l'oxyde d'uranium LAZ en altération des zones HAZ possède une signature en terres rares différentes de ces zones HAZ.

- les spectres (3) et (4) ont été obtenus sur des zones HAZ datées à 1004±19 Ma (Fig. III.18, D). Les concentrations globales en ETR d'environ 410 ppm pour les deux analyses sont comparables aux concentrations de l'analyse (1) également réalisée sur une zone HAZ. La forme du spectre des terres rares intermédiaires à lourdes (Nd à Lu) montre un enrichissement en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes. Les terres rares légères sont enrichies par rapport au spectre (1) La/Sm de 0.1 pour le spectre (4) et 0.15 pour le spectre (3). Le fractionnement en terres rares lourdes reste comparable à ceux obtenus sur les autres analyses des échantillons 9545-44B et 9545-44A. Ces deux spectres ont été obtenus sur des fragments d'oxydes d'uranium présentant un cœur HAZ mais dont les fractures et les bords présentent une altération de type LAZ (Fig. III.18, D). Les deux analyses ont probablement été réalisées sur une zone comprenant un mélange d'oxydes d'uranium de type HAZ et LAZ. De ce fait, les concentrations finales analysées résulteront de la proportion de chacune des deux phases. En l'occurrence le spectre sera riche en terres rares légères et lourdes, signature apportée par la zone HAZ, et plus riche en terres rares légères, signature apportée par la zone LAZ.

Pour résumer, la comparaison des différents spectres de ces trois échantillons d'oxydes d'uranium les plus précoces (de 1300 à 1000 Ma environ) permet de mettre en évidence deux points importants:

- L'oxyde d'uranium le plus précoce daté à 1300 Ma de l'échantillon 9603-1 localisé dans le socle présente des spectres ETR en forme de « cloche » c'est à dire enrichies en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères. L'oxyde d'uranium daté à environ 900 Ma sur le même échantillon présentent des spectres en ETR très similaires pour ne pas dire identiques.
- Les zones HAZ de l'échantillon 9545-44B et les oxydes d'uranium des échantillons 9545-44A et 9603-1 ont des signatures en terres rares similaires, bien que les terres rares lourdes soient un peu plus fractionnées dans les échantillons 9545-44A et 9545-44B que dans l'échantillon 9603-1 et que l'anomalie négative en europium soit plus marquée dans ce dernier.

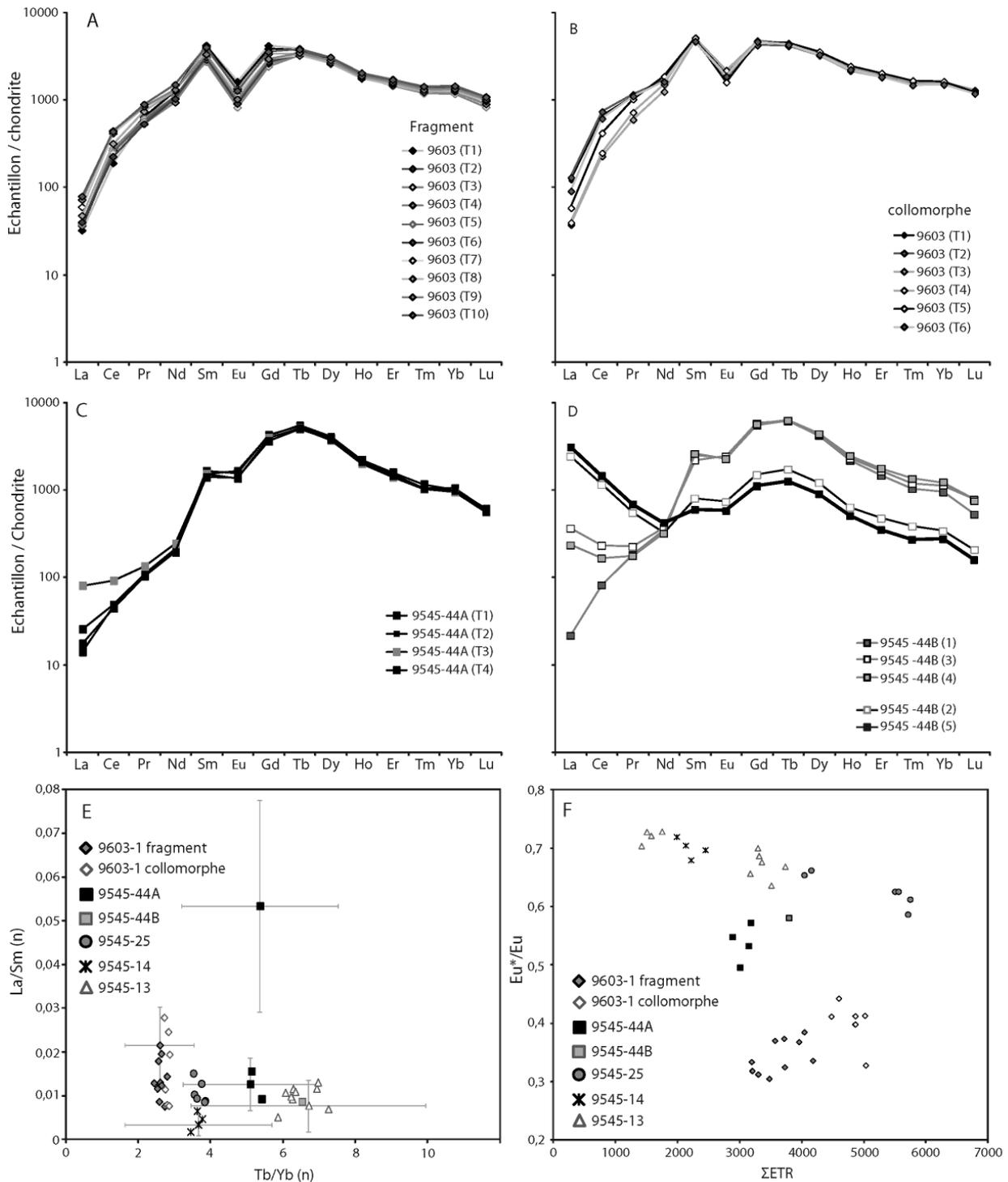


Fig. III.22 : spectres de terres rares normalisés aux chondrites de l'échantillon 9603-1 fragment (A), collomorphe (B), 9545-44A (C) et 9545-44B (D). E : fractionnement des terres rares légères (La/Sm) en fonction du fractionnement des terres rares lourdes (Tb/Yb). Les barres d'erreurs représentent les incertitudes pour les analyses ponctuelles respectives. F : intensité de l'anomalie en europium (Eu^*/Eu) en fonction de la somme des terres rares (sans Y) pour chaque analyse.

n°	Y (89)	La (139)	Ce (140)	Pr (141)	Nd (146)	Sm (147)	Eu (153)	Gd (157)	Tb (159)	Dy (163)	Ho (165)	Er (166)	Tm (169)	Yb (172)	Lu (175)	U (238)	ΣETR	ΣLETR/ΣHETR		
9603-1 fragment	1	Moyenne	3030	8	121	59	601	657	95	865	147	778	115	289	36	238	28	726341	4037	1,33
		±	483	2	19	9	99	112	15	139	25	132	18	45	6	41	5	119718		
2	Moyenne	2665	9	159	62	599	651	87	798	140	750	116	278	36	239	28	726341	3951	1,42	
	±	424	2	27	10	101	114	15	139	23	127	18	45	7	43	5	125572			
3	Moyenne	2123	10	180	60	527	422	48	496	123	740	104	241	31	194	21	726341	3197	1,60	
	±	328	2	29	9	91	67	8	82	18	124	17	40	5	34	4	119929			
4	Moyenne	2033	9	171	52	447	447	54	538	123	733	103	248	32	208	23	726341	3187	1,33	
	±	451	2	36	11	96	97	12	119	26	161	22	53	7	47	5	170424			
5	Moyenne	2260	9	161	56	518	500	54	587	132	778	112	274	35	230	26	726341	3472	1,31	
	±	326	2	24	9	79	8	89	9	19	118	15	40	5	37	4	107190			
6	Moyenne	2031	10	144	52	492	478	53	560	126	724	106	259	34	229	26	726341	3293	1,27	
	±	621	3	40	14	138	129	14	150	34	193	28	69	9	65	7	196784			
7	Moyenne	2122	15	266	80	618	514	68	604	122	665	100	246	32	210	25	726341	3563	1,91	
	±	349	3	49	14	111	95	12	115	21	120	18	40	6	37	5	126492			
8	Moyenne	2345	12	203	72	608	594	79	693	129	689	104	256	32	216	25	726341	3711	1,69	
	±	467	3	41	15	125	130	17	146	27	142	22	53	7	47	5	149808			
9	Moyenne	2215	18	286	82	628	518	60	608	131	731	108	267	34	223	26	726341	3719	1,84	
	±	398	4	53	15	114	99	11	116	24	135	19	50	6	41	5	135443			
10	Moyenne	2463	19	279	87	717	623	74	734	143	792	116	285	37	240	28	726341	4175	1,87	
	±	440	4	51	16	134	120	14	139	25	142	21	52	7	45	5	132503			
9603-1 collomorphe	1	Moyenne	3119	30	422	108	801	764	115	944	168	875	131	322	40	262	33	735156	5014	2,07
	±	511	6	74	18	137	129	20	164	27	150	21	56	6	45	6	128480			
2	Moyenne	2840	32	474	113	794	726	107	872	156	830	124	305	38	254	31	735156	4857	2,25	
	±	478	6	93	21	161	131	20	157	28	157	21	58	7	48	6	141897			
3	Moyenne	3129	9	147	58	597	736	114	980	166	871	132	326	41	263	33	735156	4473	1,22	
	±	492	2	24	9	97	123	19	168	26	144	23	57	7	44	6	126143			
4	Moyenne	2986	10	160	70	722	803	128	968	161	825	123	304	39	249	31	735156	4593	1,54	
	±	477	2	25	12	122	135	21	166	25	137	20	49	7	44	5	126845			
5	Moyenne	3206	14	270	99	887	794	93	955	169	918	140	340	43	272	32	735156	5027	1,85	
	±	496	3	44	15	144	123	15	161	27	154	22	55	7	53	5	114307			
6	Moyenne	3028	22	395	107	771	729	109	957	163	849	128	308	38	251	30	735156	4857	2,06	
	±	474	4	65	17	132	121	18	176	25	143	21	52	6	43	6	130074			
9545-44A	1	Moyenne	2471	6	31	11	99	254	91	863	201	993	123	253	27	173	15	720170	3140	0,32
	±	481	2	7	3	21	55	18	165	39	188	23	50	6	39	4	151361			
2	Moyenne	2342	3	30	10	99	236	95	857	205	1037	125	264	30	167	15	720170	3174	0,30	
	±	433	1	6	2	20	44	16	139	33	164	22	48	5	33	3	128537			
3	Moyenne	2303	20	59	13	116	234	79	807	190	943	114	232	26	156	14	720170	3001	0,48	
	±	457	5	12	3	25	49	15	149	35	186	21	45	6	34	3	150196			
4	Moyenne	2323	4	28	10	92	215	80	737	187	962	119	243	27	162	15	720170	2880	0,30	
	±	410	1	5	2	21	40	14	129	30	152	20	44	5	33	4	133455			
9545-44B	1	Moyenne	2125	5	53	18	169	392	136	1135	234	1076	124	246	27	158	14	739290	3788	0,55
	±	512	2	14	5	45	100	37	285	58	272	30	67	8	46	4	205064			
2	Moyenne	614	601	745	54	156	125	43	308	65	313	36	80	10	57	5	741590	2599	10,24	
	±	157	172	214	17	46	35	12	86	18	86	10	26	3	18	2	204920			
3	Moyenne	3041	90	150	22	177	342	143	1196	233	1095	132	276	31	188	20	724075	4097	0,85	
	±	1367	42	68	9	80	145	58	524	97	460	57	118	13	86	9	324770			
4	Moyenne	2918	58	107	17	154	406	134	1172	237	1128	141	297	35	202	20	727064	4109	0,61	
	±	1107	38	58	8	64	163	51	481	93	443	56	119	14	83	8	305613			
5	Moyenne	202	754	895	62	161	46	13	73	14	82	10	23	3	16	2	726530	2155	43	
	±	94	276	338	24	74	27	7	36	7	43	5	14	2	13	2	318447			

Tableau III.15: Concentrations en ETR obtenues par LA-ICP-MS sur les uraninites précoces. ΣLETR= La, Ce, Pr, Nd et ΣHETR= Er, Tm, Yb, Lu.

- Les zones d'oxydes d'uranium HAZ, relativement préservées, riches en Pb et pauvres en Si, et les zones LAZ, très altérées, très appauvries en Pb et enrichies en Si, de l'échantillon 9545-44B ne représentent qu'une même génération (à environ 1000 Ma). De plus ces deux zones présentent des signatures en terres rares significativement différentes, « en cloche » pour les zones préservées HAZ, et fortement appauvries en ETR intermédiaires et lourdes et enrichies en terres rares légères pour les zones très altérées LAZ.

4.d. Caractérisation texturale chimique et isotopique des oxydes d'uranium déposés tardivement ou remaniés.

4.d.1. *Pétrographie*

Les échantillons prélevés dans la zone de minéralisation la plus massive de Shea Creek sont essentiellement composés d'oxydes d'uranium.

L'échantillon 9545-25 représente la minéralisation massive localisée dans le socle (Tableau III.13) à environ 100m en dessous de la discordance. Les oxydes d'uranium se présentent sous forme de fragments d'apparence bréchique, de quelques dizaines de micromètres à millimétriques et d'intensités de gris très variés au MEB. Certains fragments sont arrondis voir corrodés. Deux zones de numéros atomiques moyens se différencient au MEB en mode électrons rétrodiffusés mais trois phases se distinguent par leurs textures :

1) une première phase de numéro atomique moyen faible LAZ est au cœur des grains composites (Fig. III.23, A). Ces zones LAZ sont recoupées par une multitude de micro-fractures comblées par de l'oxyde d'uranium à numéro atomique moyen encore plus faible.

2) une seconde phase HAZ remplace la zone LAZ (Fig. III.23, A)

3) enfin une troisième phase de numéro atomique proche de la précédente forme une couronne en périphérie des grains composés de zones LAZ (Fig. III.23, A et B). Cette couronne est elle aussi micro-fracturée par endroit.

Les échantillons 9545-13 et 9545-14 proviennent de minéralisations massives localisées dans les grès à 30m au dessus de la discordance (Tableau III.13). Ils ont tous deux été prélevés dans le même puits de forage (114-5) à 20 cm l'un de l'autre. L'échantillon 9545-14 est situé au-dessus de l'échantillon 9545-13 (Tableau III.13).

L'échantillon 9545-13 est composé de sphérules de pechblende de grandes tailles, plusieurs centaines de micromètres (Fig. III.24), peu altérées (pas d'hétérogénéité dans l'intensité des gris en image en électrons rétrodiffusés, Fig. III.24, B). Les sphérules présentent une fracturation radiale mais ces fractures ne présentent pas de remplissage. Une couronne d'oxydes d'uranium de numéro atomique moyen plus faible (Fig. III.24, A) entoure les sphérules de pechblende.

L'échantillon 9545-14 est très différent (Fig. III.25, A). On distingue une première zone fracturée, plus sombre, et très hétérogène en image MEB électrons rétrodiffusés (LAZ) (Fig. III.25, B et D), cimentée par des agrégats de cristaux coalescents sub-automorphes à collomorphes, présentant un niveau de gris plus clair en imagerie MEB (HAZ). Ces zones HAZ présentent une micro-fracturation avec des zones altérées paraissant plus sombres en image MEB électrons rétrodiffusés. Quelques micro-inclusions de galène avec une intensification de l'altération des oxydes d'uranium à leur voisinage (Fig. III.25, C) sont présentes dans les fractures. L'échantillon est parsemé d'APS (Alumino-Phosphate-Sulfate) automorphes localisés essentiellement en périphérie des zones LAZ en association avec des oxydes d'uranium de la zone HAZ.

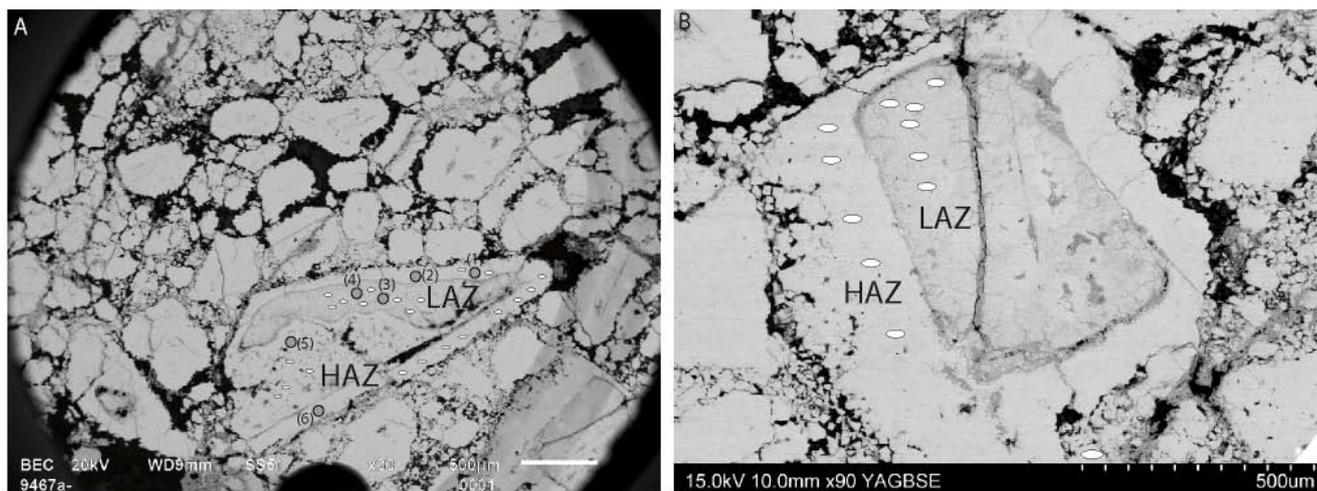


Fig. III.23: Photographie au MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon 9545-25 : a) vue générale montrant les différents domaines LAZ et HAZ. B) agrandissement sur le grain du coin inférieur droit de la photographie A. Les ellipsoïdes blanches représentent les analyses SIMS et les cercles gris les analyses LA-ICP-MS.

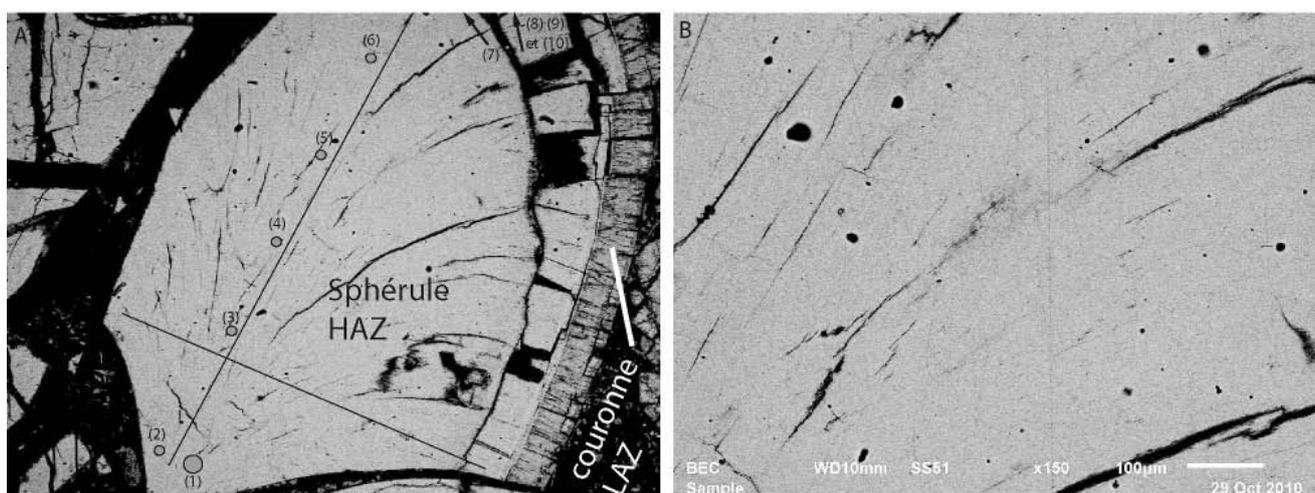


Fig. III.24: Photographie au MEB de l'échantillon 9545-13. A) Photographie d'une sphérule de pechblende. B) Agrandissement sur la même sphérule montrant l'absence totale d'altération. Les cercles gris représentent les analyses LA-ICP-MS, les analyses (7), (8) ; (9) et (10) obtenues dans l'alignement des 6 autres. Les deux droites noires représentent les transects analysés par SIMS pour datation.

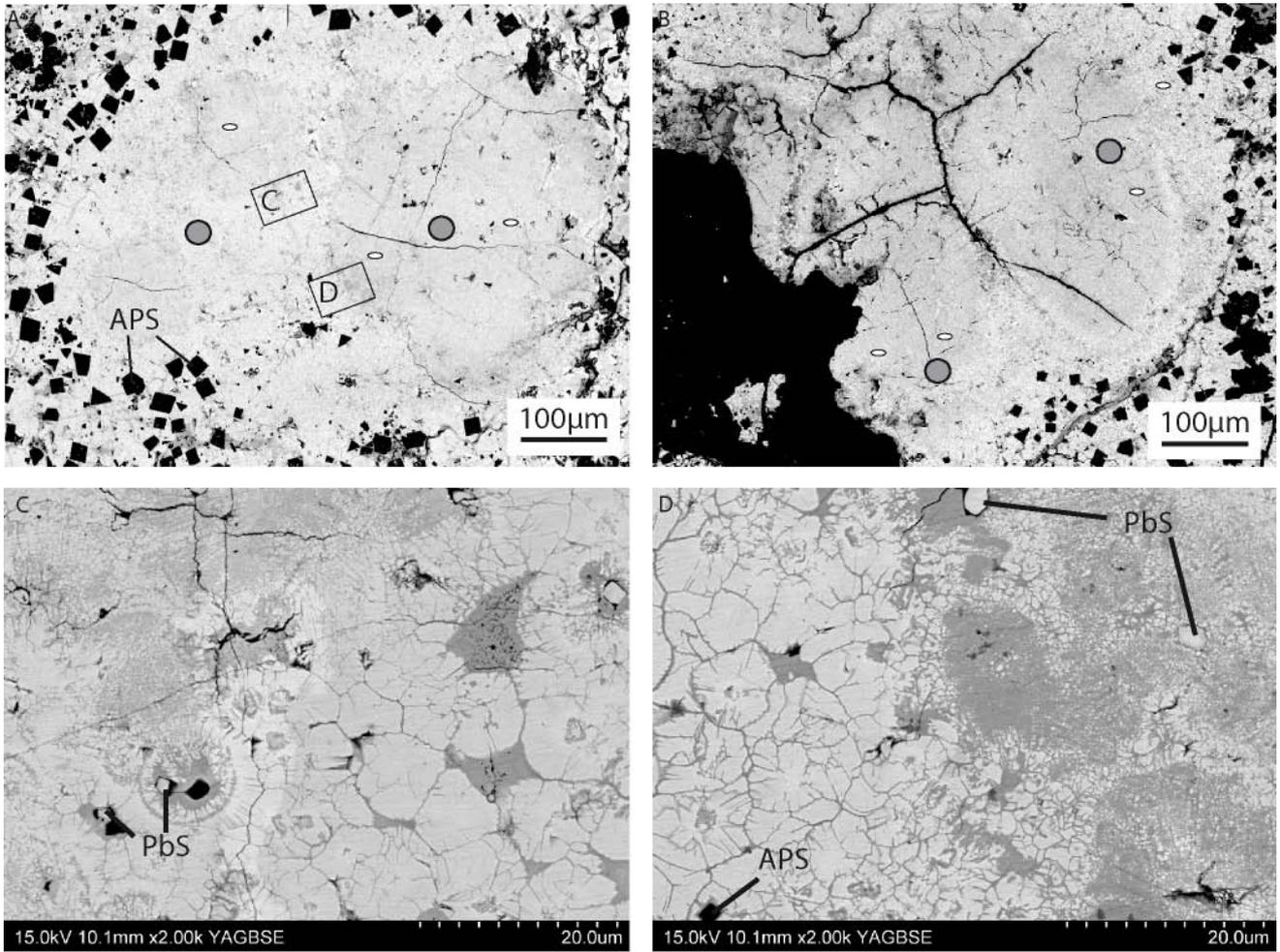


Fig. III.25: Photographies au MEB par électrons rétrodiffusés de l'échantillon 9545-14. A) photographie d'une zone dépourvue d'APS. B) photographie d'une deuxième zone dépourvue d'APS, c) agrandissement sur les agrégats d'oxydes d'uranium HAZ. D) détail du contact entre la zone claire LAZ et la zone sombre HAZ de la photographie A. les cercles gris représentent les analyses par LA-ICP-MS et les ellipses blanches, les analyses par SIMS.

4.d.2. Composition en éléments majeurs des oxydes d'uranium déposés tardivement ou remaniés

Les compositions moyennes en éléments majeurs des oxydes d'uranium déposés tardivement ou remaniés sont présentées dans le Tableau III.16.

		Na2O	SiO2	K2O	CaO	FeO	PbO	ThO2	UO2	Total	
9545-13	moyenne	0,42	0,17	0,31	2,81	0,65	4,00 <dl		86,58	95,51	
	Dev. Std	0,12	0,05	0,03	0,33	0,13	0,50 <dl		0,81	0,69	
	min	0,15	0,06	0,22	2,15	0,22	3,09 <dl		82,72	91,00	
	max	1,01	0,31	0,41	4,18	0,91	6,28 <dl		87,96	96,76	
	nb.	143	143	143	143	143	143	143	143	143	
9545-14	moyenne	0,96	0,68	0,40	2,02	0,32	3,19 <dl		87,39	95,84	
	Dev. Std	0,35	0,45	0,08	0,69	0,28	1,15 <dl		0,89	0,79	
	min	0,37	0,19	0,27	0,74 <dl		0,63 <dl		85,44	94,24	
	max	1,83	2,31	0,61	3,38	1,18	5,60 <dl		88,74	97,67	
	nb.	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
9545-25B	moyenne	<dl	0,44	0,26	1,51	0,35	9,33 <dl		82,23	95,17	
	Dev. Std	<dl	0,17	0,04	0,29	0,08	1,13 <dl		1,63	0,64	
	LAZ	min	<dl	0,24	0,19	1,15	0,20	7,21 <dl		79,44	94,06
		max	<dl	0,78	0,32	2,06	0,43	10,76 <dl		84,70	95,98
		nb.		8	8	8	8	8	8	8	8
HAZ	moyenne	<dl	0,70	0,28	2,05	0,38	8,23 <dl		83,56	95,43	
	Dev. Std	<dl	0,18	0,05	0,34	0,08	1,15 <dl		0,77	0,64	
	min	<dl	0,47	0,20	1,61	0,21	5,52 <dl		82,61	94,19	
	max	<dl	1,13	0,39	2,93	0,54	9,98 <dl		85,77	96,50	
	nb.		21	21	21	21	21	19	21	21	

Tableau III.16 : Concentrations en % poids d'oxyde, des éléments majeurs des oxydes d'uranium tardifs (échantillons 9545-14, 9545-13 et 9545-25). Dev. Std = déviation standard, Min= valeur minimale, Max= valeur maximale, Nb= nombre de points utilisés pour le calcul de la moyenne et de la déviation standard.

Dans l'échantillon 9545-13, 143 d'analyses localisées ont été réalisées selon deux transects. Ces transects sont très proches des transects d'analyses par SIMS (Fig. III.24). La concentration en UO₂ varie de 82 à 88 % poids, mais aucune tendance ne peut être mise en évidence. La concentration moyenne en UO₂ est de 87±1 % poids. Les zones à faibles concentrations sont donc peu nombreuses et sont situées à proximité des fractures. Les concentrations en PbO sont de l'ordre de 4±0.5%poids. La teneur en SiO₂ est très faible en dessous de 0,5 % poids et celle en CaO est comprise entre 2,3 et 3,3 % poids. Les zones de couronnes LAZ n'ont pas été analysées. Les sphérules de cet échantillon ne présentent aucune variation significative des concentrations en éléments majeurs qui pourrait indiquer une altération. Elles sont représentatives d'une minéralisation massive tardive comme le confirme la faible concentration en PbO).

Dans l'échantillon 9545-14 les analyses par sonde électronique des éléments majeurs sur les zones dépourvues d'APS montrent des variations en PbO de 6 à 0,5 % poids environ et de 85 à 88 % poids en UO₂. Ces concentrations sont comparables aux concentrations obtenues pour l'échantillon 9545-13. En revanche, les concentrations en CaO et SiO₂ sont beaucoup plus variables dans cet échantillon, entre 0,2 et 2,5 % poids pour SiO₂ et entre 0,5 et 3,5 % poids pour CaO. Ces différences sont les témoins de degrés d'altération variables, contrairement à l'échantillon 9545-13 pour lequel les concentrations sont relativement constantes, témoignant d'une cristallisation sans altération ultérieure.

Sur les deux zones identifiables en MEB de l'échantillon 9545-25, très peu de distinctions peuvent être faites concernant la composition en éléments majeurs. Les deux zones les plus claires (zone HAZ en remplacement de LAZ et HAZ de couronne) sont de même composition (HAZ dans le Tableau III.16) Les zones altérées, de numéro atomique moyen plus faible, sont présentées comme LAZ dans le Tableau III.16. Ces zones sont enrichies en PbO, 9 % poids contre environ 8 % poids pour HAZ. UO₂ en revanche est moins élevé dans la zone LAZ, entre 79 et 85 % poids, contre 82 à 86 % poids dans la zone HAZ. Cette tendance apparaît sur la Fig. III.26, C, avec une augmentation d'UO₂ qui tend à être corrélée à une diminution de PbO de la zone LAZ vers la zone HAZ. Cependant les domaines de ces deux zones se recouvrent largement (Fig. III.26). De plus, sur la zone HAZ, la diminution de PbO semble être corrélée avec une augmentation de CaO et SiO₂ (Fig. III.26). Ceci suggère que les deux zones HAZ et LAZ de l'échantillon 9545-25 représentent des zones ayant subi des degrés d'altération variables.

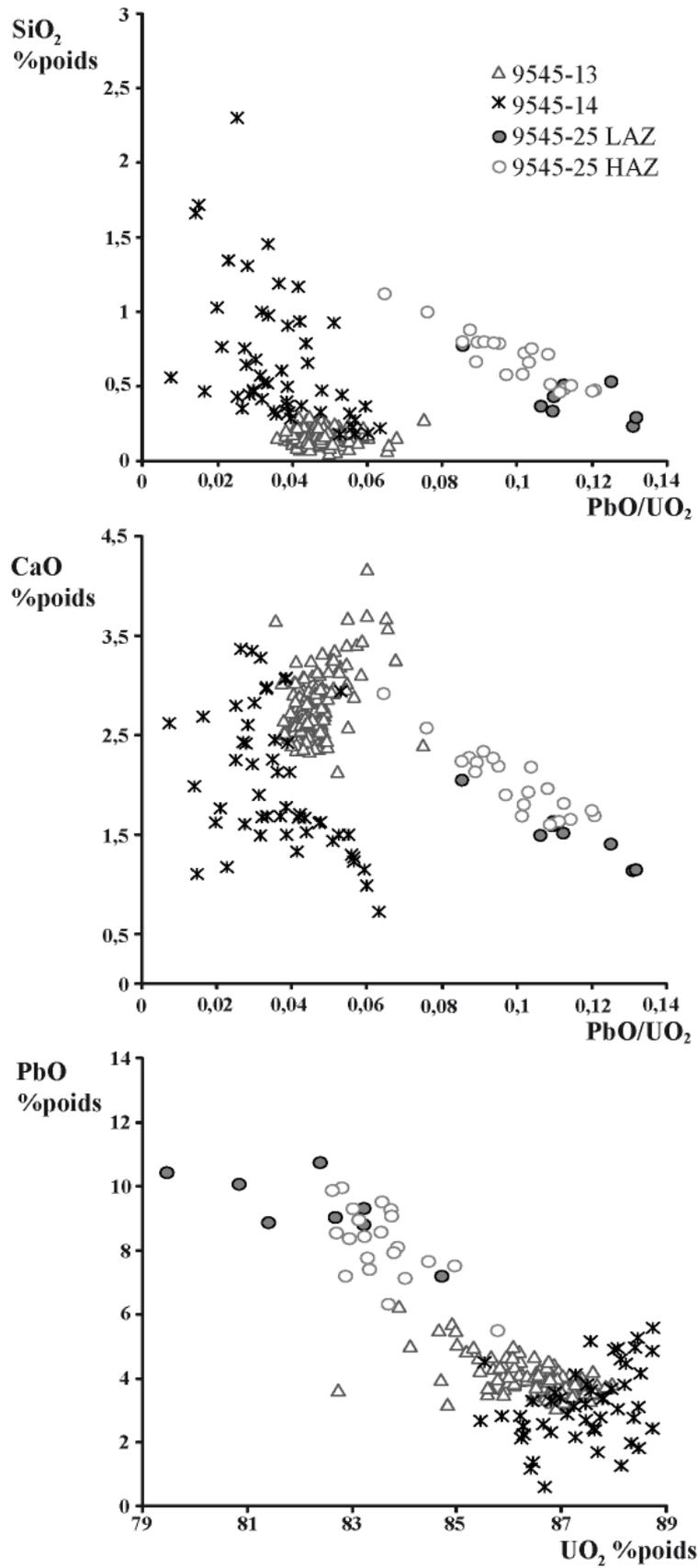


Fig. III.26: diagrammes binaires présentant les analyses par sonde électronique des oxydes d'uranium des échantillons, 9545-13, 9545-14 et 9545-25.

4.d.3. âges isotopiques

Sur l'échantillon 9545-13, les 43 analyses obtenues sont toutes discordantes dans un diagramme Concordia (Fig. III.27, A). La discordia calculée montre un MSWD de 6 et permet de définir un intercept supérieur à 463 ± 19 Ma et un intercept inférieur très proche de 0. Cet intercept inférieur proche de 0 indique que le minéral a subi essentiellement une diffusion continue du plomb. Au vu de la morphologie sphérolitique très peu fracturée et de l'homogénéité chimique du cristal, l'âge de 460 Ma est interprété comme l'âge de cristallisation de ce minéral.

L'échantillon 9545-14 est très finement altéré et la résolution spatiale insuffisante ($15 \mu\text{m}$) de la sonde ionique Cameca 1270, ne permet pas d'analyser indépendamment les différentes phases observables. Les données obtenues sont donc, une moyenne pondérée des différentes phases présentent sous le faisceau. Six analyses U-Pb ont été réalisées dans une zone altérée LAZ et une analyse dans une zone HAZ. Les analyses sont toutes discordantes sauf l'analyse réalisée dans la zone HAZ qui est sub-concordante (Fig. III.27, B). En revanche, un excellent alignement de toutes les données est obtenu sur la discordia calculée avec un MSWD de 0,92. L'intercept supérieur définit un âge de 484 ± 20 Ma et l'intercept inférieur est proche de 0 (45 ± 30 Ma). La faible valeur du MSWD, la contrainte de la discordia pour une analyse sub-concordante et son passage à l'origine montrent que l'âge obtenu est assez robuste et qu'il correspond probablement à un dépôt de cet oxyde d'uranium vers 480 Ma avec une diffusion continue du plomb expliquée par la discordance variable des analyses isotopiques. Cet âge peut être considéré comme identique à celui de l'échantillon 9545-13 si l'on prend en compte les marges d'erreurs.

Sur l'échantillon 9545-25, aucune différence significative entre les zones ne peut être observée en termes d'âge isotopique. Vingt-neuf points d'analyses choisis indifféremment dans les différentes zones permettent d'obtenir une discordia avec un MSWD de 2,3. Les âges obtenus sont de 795 ± 15 Ma pour l'intercept supérieur et 111 ± 30 Ma pour l'intercept inférieur. Cependant, ces âges n'ont probablement pas de signification géologique en raison du caractère polyphasé des générations d'oxydes d'uranium, les fortes discordances négative et positive des analyses et la valeur positive de l'intercept inférieur.

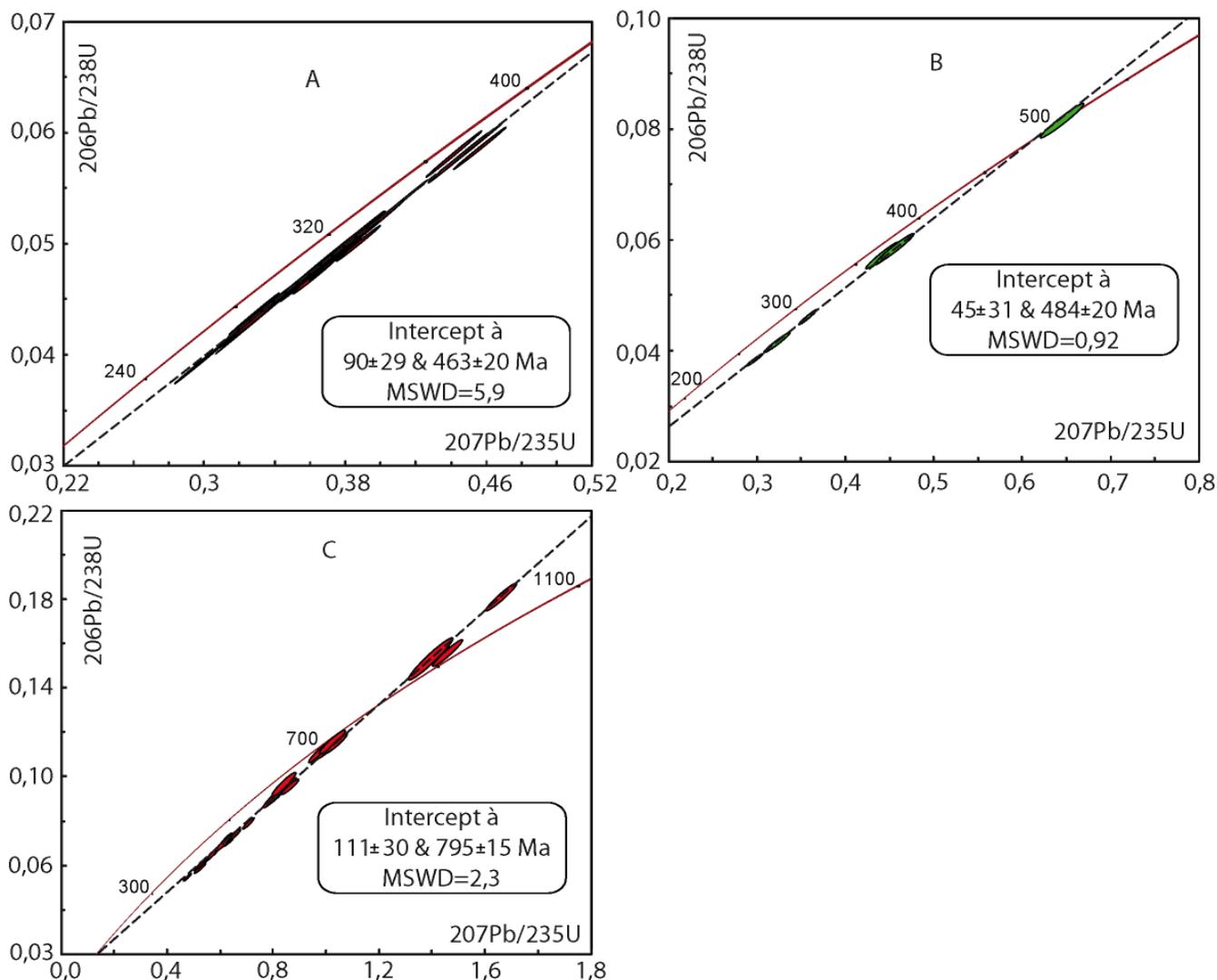


Fig. III.27 : Diagramme Concordia de l'échantillon 9545-13 (A), 9545-14 (B) et 9545-25 (C)

4.d.4. Composition en éléments des terres rares des uraninites

Sur les trois oxydes d'uranium tardifs, aucune différence n'est mise en évidence sur la base du spectre des concentrations en terres rares normalisées aux chondrites. Tous ont une forme en cloche enrichie en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères. Seule la somme des concentrations en terres rares varie, de 1400 ppm pour l'analyse qui présente les plus faibles concentrations en ETR globale de l'échantillon 9545-13 situé à la discordance, à plus de 6000 ppm pour l'analyse qui présente les plus fortes concentrations en ETR globales de l'échantillon 9545-25 situé dans le socle (Tableau III.17).

Sur l'échantillon 9545-13, les analyses (7), (8) (9) et (10) ont été réalisées sur la périphérie du sphérule alors que les analyses (1), (2), (3), (4), (5) et (6) ont été réalisées au cœur du sphérule (Fig. III.24). Bien que les deux zones soient identiques sur les images MEB en électrons rétrodiffusés, les concentrations générales en ETR de la périphérie sont en moyenne de 1500 ppm contre environ 3200 ppm pour les concentrations de cœur (Tableau III.17) La forme générale du spectre reste cependant identique.

La même tendance est observable sur l'échantillon 9545-25, pour lequel la zone altérée LAZ représentée par les spectres des cratères (3) et (4) (Fig. III.28, C), a des concentrations moins élevées autour de 4000 ppm que l'oxyde HAZ qui l'englobe (spectre (1), (2), (5) et (6), Fig. III.28, C). Ici la différence est moins significative dans la mesure où les intervalles d'incertitudes se recourent.

Sur l'échantillon 9545-14 les analyses ont été réalisées aussi bien dans les zones LAZ que dans les zones d'agrégats HAZ. Aucune différence significative ne peut être mise en avant dans les différentes zones de l'échantillon. Le spectre se présente en forme de cloche similaire à ceux obtenus sur la majorité des autres oxydes d'uranium de cette étude.

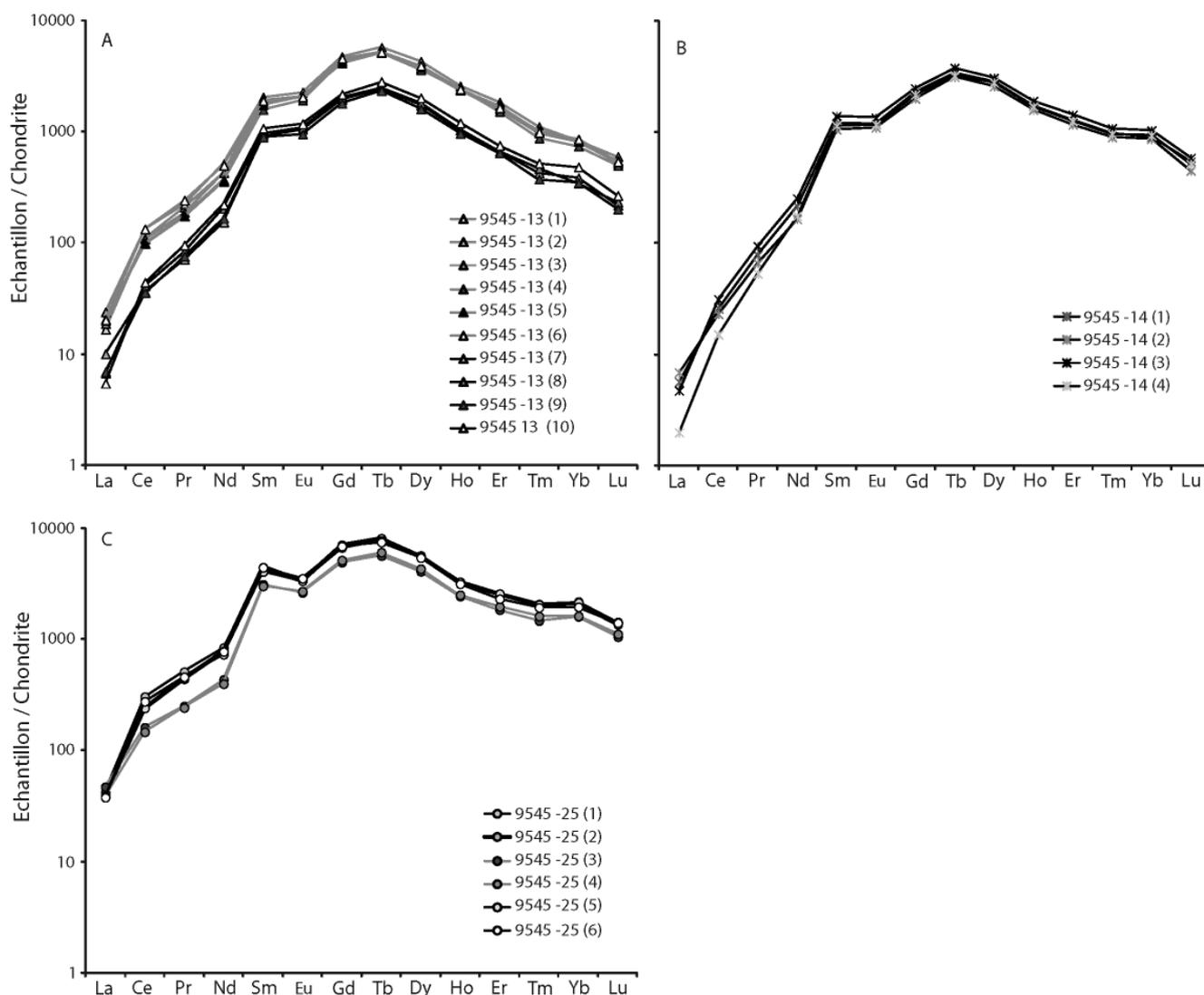


Fig. III.28: Spectres des terres rares normalisés aux Chondrites pour les oxydes d'uranium tardifs des échantillons 9545-13 (A), 9545-14 (B), 9545-25 (C).

n°	Y (89)	La (139)	Ce (140)	Pr (141)	Nd (146)	Sm (147)	Eu (153)	Gd (157)	Tb (159)	Dy (163)	Ho (165)	Er (166)	Tm (169)	Yb (172)	Lu (175)	U (238)	ΣREE	ΣLREE/ΣHI		
9545-25																				
1	Moyenne	3120	10	196	50	401	635	199	1446	292	1450	186	427	51	363	37	731630	5741	0,75	
	±	554	3	35	10	74	130	34	275	49	256	34	74	10	70	7	138135			
2	Moyenne	3211	10	155	43	374	690	197	1454	305	1428	188	423	53	350	35	731630	5706	0,67	
	±	551	2	31	9	79	146	41	283	57	260	35	87	10	76	9	155214			
3	Moyenne	2191	12	104	24	208	484	154	1014	213	1044	140	308	38	267	27	731630	4036	0,54	
	±	362	2	21	5	40	96	27	175	35	193	27	53	7	54	6	139936			
4	Moyenne	2082	9	95	24	190	468	158	1060	229	1102	143	330	42	270	29	731630	4147	0,47	
	±	413	3	20	6	44	104	29	219	48	223	28	65	9	64	8	162453			
5	Moyenne	3411	9	155	44	349	628	196	1376	292	1385	187	430	53	356	36	731630	5498	0,64	
	±	457	2	23	6	57	97	29	202	43	213	27	64	8	53	5	116269			
6	Moyenne	2748	9	178	45	370	687	206	1413	282	1386	180	387	50	325	36	731630	5553	0,75	
	±	423	2	33	8	64	130	36	244	48	224	29	69	9	59	7	134949			
9545-13																				
1	Moyenne	3012	4	71	20	204	281	122	856	193	959	134	269	25	136	13	758074	3288	0,67	
	±	400	1	11	3	31	41	17	124	27	137	18	37	4	20	2	123766			
2	Moyenne	3256	6	85	22	245	319	133	973	216	1094	147	308	29	137	15	758074	3729	0,73	
	±	660	2	15	4	46	66	22	162	37	198	23	55	6	32	4	128312			
3	Moyenne	3055	5	69	18	205	297	123	882	199	967	137	269	26	141	13	758074	3351	0,66	
	±	757	2	16	5	59	87	32	224	51	259	37	67	8	45	4	230659			
4	Moyenne	3006	5	63	17	170	244	112	881	195	923	140	255	23	123	13	758074	3164	0,62	
	±	464	2	12	4	35	50	19	162	32	160	23	45	5	30	4	127451			
5	Moyenne	3166	5	64	17	176	269	121	888	194	971	137	289	26	136	14	758074	3307	0,56	
	±	554	2	12	4	38	58	22	180	34	161	24	49	6	32	4	130505			
6	Moyenne	3209	5	86	24	239	294	120	940	196	1006	138	275	25	143	14	758074	3505	0,77	
	±	582	2	17	6	50	66	23	231	38	192	24	59	6	35	4	152093			
7	Moyenne	1344	2	24	7	74	143	61	402	92	443	59	112	11	64	6	758074	1499	0,55	
	±	221	1	5	2	19	32	11	78	17	80	11	21	2	18	2	129749			
8	Moyenne	1276	2	26	8	98	150	63	419	94	462	60	112	12	57	6	758074	1569	0,72	
	±	370	1	9	3	33	53	21	127	27	129	18	33	4	23	3	285035			
9	Moyenne	1070	2	23	7	79	139	56	372	88	410	55	108	10	58	5	758074	1413	0,62	
	±	186	1	6	2	24	34	12	68	17	79	10	25	3	17	2	149071			
10	Moyenne	1236	1	28	9	106	166	69	446	106	517	69	126	13	80	7	758074	1743	0,64	
	±	236	1	6	3	29	42	17	101	24	142	15	29	4	22	2	195078			
9545-14																				
1	Moyenne	1661	1,4	17	8	103	186	69	470	127	731	98	212	25	149	14	769974	2211	0,32	
	±	406	0,6	5	2	30	53	19	130	36	186	26	60	7	43	4	248178			
2	Moyenne	1399	1,7	15	6	79	163	64	411	118	658	90	195	23	144	11	769974	1981	0,27	
	±	288	0,5	3	2	16	33	12	81	22	118	18	39	5	31	3	166911			
3	Moyenne	1854	1,2	20	9	121	216	79	507	142	786	109	239	28	172	15	763716	2443	0,33	
	±	486	0,5	6	3	34	54	20	139	38	209	28	62	7	50	5	215281			
4	Moyenne	1573	0,5	10	5	84	177	68	446	121	715	97	209	25	155	13	763716	2126	0,25	
	±	302	0,3	2	1	17	38	14	93	24	141	19	44	5	34	3	171071			

Tableau III.17 : récapitulatif des concentrations en ETR obtenues par LA-ICP-MS sur les uraninites tardives. ΣLETR= La, Ce, Pr, Nd et ΣHETR= Er, Tm, Yb, Lu.

4.e. Interprétation

4.e.1. Les textures

De manière générale l'ensemble des échantillons étudiés présente des variations d'intensités du rayonnement électronique rétrodiffusé en microscopie électronique à balayage témoignant des différents processus qui les ont affectés : cristallisation, recristallisation, dissolution/altération.

Cristallisation

L'échantillon 9545-13 est le moins altéré de tous les échantillons et donne un âge de dépôt de 463 ± 20 Ma. Seules quelques fractures tardives rayonnantes sont observables. Les minéraux d'uranium ont une forme sphérolitique parfaitement distinguable sur l'ensemble de l'échantillon. Ces oxydes d'uranium n'ont donc pas hérité de formes antérieures. Une couche de masse atomique moyenne plus faible vient en recouvrement sur les sphérules d'oxydes d'uranium, mais garde une texture dans la continuité du cristal sur lequel elle se dépose. Les différences de réflectivité témoignent, soit plus probablement d'une variation de composition chimique du fluide duquel précipite cet oxyde d'uranium tardif, soit d'une altération qui n'a affecté que les couches superficielles des oxydes d'uranium sphérolitiques de cet échantillon. Quoi qu'il en soit, cet échantillon est le témoin d'une cristallisation massive jeune qui a très peu subi d'altération plus tardive.

Dissolution/altération

Hormis l'échantillon 9545-13, tous les autres présentent des traces évidentes d'altération et de dissolution.

L'échantillon 9545-14 pourtant situé qu'à 20 cm de l'échantillon 9545-13 montre des traces évidentes d'altération. Le minéral est très finement altéré à l'échelle du micromètre essentiellement dans les parties les plus sombres. Cet échantillon marque surtout un épisode de forte altération probablement synchrone de cristallisations d' UO_2 .

Sur l'échantillon 9545-25, la partie centrale des grains, de numéro atomique moyen plus faible en électrons rétrodiffusés au MEB (LAZ), présente également des traces d'altération, caractérisées par des microfractures, comblées par des oxydes d'uranium de plus faibles numéro atomique moyen. Ces altérations en zone LAZ sont synchrones des cristallisations des domaines HAZ formant les couronnes.

L'échantillon 9601-3 présente aussi des altérations fortes sur l'uranium précoce U1, caractérisées par des fracturations remplies de matériel à faible numéro atomique. De plus l'oxyde d'uranium collomorphe de cet échantillon présente des figures de remplacement de quartz automorphe par des oxydes d'uranium témoignant de dissolutions du quartz. Des observations identiques ont été obtenues pour l'échantillon 9545-14.

Sur les échantillons 9545-44B les altérations sont souvent comblées par un oxyde d'uranium de numéro atomique plus faible, zone LAZ. La signature isotopique de certains oxydes d'uranium très altérés ont gardé en mémoire des âges pouvant correspondre à ceux de leur cristallisation ou recristallisation (autour de 1000 Ma). Ces zones sont fortement dépourvues en plomb et enrichies en silice et en terres rares légères par rapport aux oxydes d'uranium bien conservés de l'échantillon. De plus leur forme n'est plus distinguable. Ici l'altération est extrêmement prononcée.

Recristallisation

Très peu d'évidence de recristallisation a pu être déterminées. L'échantillon 9545-14 montre des reliques d'anciens minéraux. Ces minéraux pourraient être d'anciens oxydes d'uranium recristallisés.

4.e.2. Comportement des éléments majeurs

Une grande majorité des oxydes d'uranium étudiés montre une grande variation de réflectivité en microscopie optique à balayage témoignant d'une grande variation des concentrations en PbO, et dans une moindre mesure en SiO₂, et CaO. Ces variations reflètent les différents processus d'altération/cristallisation ou recristallisation qui ont eu lieu.

Les concentrations en plomb tendent logiquement à diminuer avec l'âge des échantillons. Les échantillons les plus vieux montrent des concentrations en PbO proches de 12 % poids, 9545-44B 9545-44A et 9603-1, pour atteindre des concentrations de l'ordre de 2 à 4 % poids dans les échantillons les plus tardifs, 9545-14 et 9545-13. Les échantillons d'âges intermédiaires présentent des concentrations en PbO intermédiaires. Ceci s'explique par le fait que les multiples altérations associées aux différents âges mobilisent le plomb radiogénique qui a très peu d'affinité avec la structure de l'uraninite.

Les échantillons 9603-1 U1 et 9545-25 tout deux prélevé dans le socle, semblent montrer une certaine évolution graduelle inverse de la concentration en CaO par rapport à PbO (Fig. III.20 et Fig. III.26). CaO augmente avec la diminution de PbO. Kister (2003) décrit des évolutions similaires. Il démontre que dans son cas, les évolutions des deux éléments définissent une droite de corrélation ayant une pente proche de -1 (dans un diagramme Ca, Pb en %atomique). L'élément Ca²⁺, qui a plus d'affinité que Pb²⁺ dans la structure de l'uraninite, vient remplacer ce dernier. Ce phénomène peut s'expliquer par diffusion (Finch et Murakami, 1999). Dans notre cas, les pentes sont plutôt proches de -3 pour 9545-25 et de -5 pour 9603-1. La simple diffusion ne peut donc pas entièrement expliquer ces corrélations négatives.

Pour l'échantillon 9545-25, les concentrations en SiO_2 sont comprises entre 0.3 % poids et 1.5 % poids. Il en est de même pour l'échantillon 9603-1 où seuls quelques points d'analyses dépassent 1,5 % poids et peuvent atteindre 3.5 % poids. A noter que les analyses qui présentent les plus grandes concentrations en SiO_2 (supérieures à 0.6%poids pour 9545-25 et supérieures à 1.5 % poids pour 9603-1 U2) sont celles réalisées dans les zones les plus altérées. Ainsi l'échantillon 9545-14 extrêmement altéré, présente des concentrations en SiO_2 comprises entre 0.3 % poids et 2.5 % poids, alors que l'échantillon 9545-13 très peu altéré présente des concentrations très faibles en SiO_2 inférieures à 0.5 % poids. Les zones à fortes concentration en SiO_2 sont les zones altérées. Les paléocirculations des fluides à l'origine de ces altérations ont permis l'incorporation de la silice. Les oxydes d'uranium tardifs, tels que ceux de l'échantillon 9545-13 sont très pauvres en silice signifiant que le fluide minéralisateur en était très dépourvu.

Dans les échantillons 9545-14 et 9545-13, la concentration en CaO est de l'ordre 2,5 à 3,5 % poids dans l'échantillon 9545-13 alors qu'elle est beaucoup plus variable entre 0.5 et 3.5%poids dans l'échantillon 9545-14. Les échantillons 9545-25 et 9603-1 présentent des concentrations en Ca plus faibles dans leurs parties moins altérées, 1.5%poids pour 9545-25 et 1 à 2%poids pour 9603-1 et des concentrations un peu plus fortes à variables dans les parties altérées. Les altérations semblent donc avoir mobilisé du calcium pour le concentrer dans les oxydes d'uranium tardifs.

Pour l'échantillon 9545-44B, la composition de l'uraninite anguleuse est identique à celle de l'échantillon 9545-44A aussi bien en PbO (11 % poids), UO_2 (82 % poids) qu'en CaO (1 à 3 % poids) et SiO_2 (moins de 1 % poids). En revanche l'oxyde d'uranium de remplissage des altérations de l'uraninite et des interstices de la matrice est très enrichi en SiO_2 (4.5 % poids), un peu moins en CaO (2.2 % poids) et très dépourvu en PbO (2 % poids). Les paléocirculations fluides qui ont permis l'altération de l'oxyde d'uranium tardif, ont mobilisées de la silice pour la concentrer dans la nouvelle phase, mais ont très peu mobilisé le calcium. La silice a pu être apportée par un autre fluide venu se mélanger au premier et perturbant ainsi la chimie du système établi jusqu'alors.

4.e.3. Le comportement des terres rares au cours du temps.

Les concentrations en terres rares ont pu être obtenues de manière localisée et en relation avec la pétrographie.

Pour l'ensemble des échantillons étudiés, les sommes des concentrations en terres rares sont variables et s'échelonnent de 1500 à 5500 ppm.

L'évolution de la somme des concentrations des terres rares en fonction de l'âge des minéralisations est reportée sur la Fig. III.29.

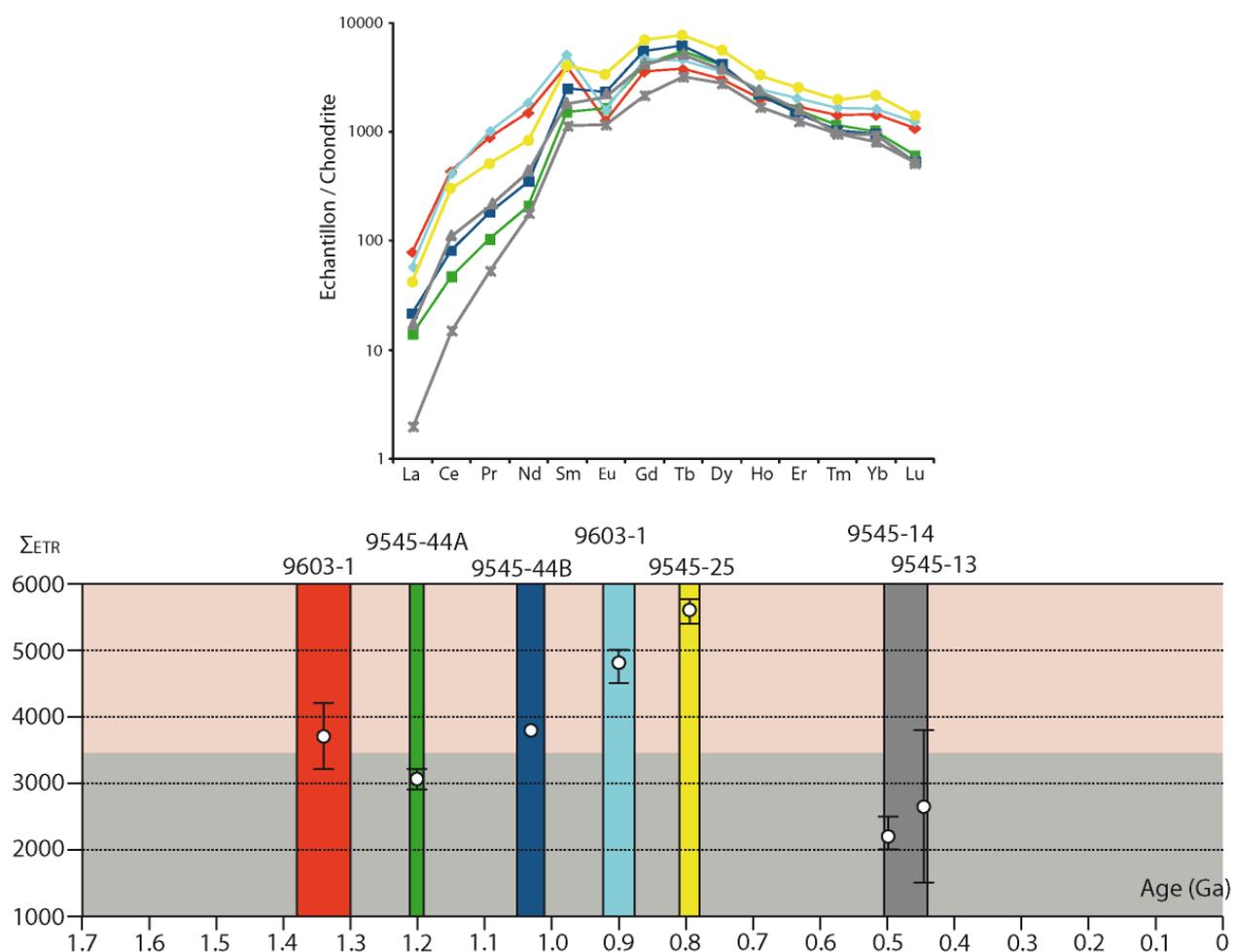


Fig. III.29 : Evolution des spectres de terres rares et de la somme des terres rares en fonction de l'âge des échantillons. Les couleurs des spectres normalisés aux chondrites correspondent aux couleurs des échantillons utilisés sur l'échelle des temps. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales obtenues pour chaque échantillon.

Ces variations de concentrations s'observent bien sûr d'un échantillon à un autre, mais elles s'observent aussi au sein d'un même échantillon. L'échantillon 9545-13 montre des variations entre les concentrations obtenues au cœur du cristal (3100 à 3800 ppm) et celles obtenues au bord (1400 à 1800 ppm) alors qu'aucune différence n'est identifiable même par imagerie MEB (Fig. III.24). Dans une moindre mesure, l'échantillon 9545-25 situé dans le socle, qui présente deux oxydes d'uranium distincts, montre une légère différence de concentration en terres rares entre l'oxyde d'uranium de cœur LAZ (4000 ppm) et l'oxyde d'uranium qui englobe HAZ (5500 ppm). Cependant l'incertitude sur la mesure (20 à 30% d'erreur pour chaque cratère) ne permet pas d'être aussi catégorique (les incertitudes se recoupent) que pour l'échantillon 9545-13. Pour l'échantillon 9545-44B la différence entre la zone peu altérée HAZ de l'uraninite en fragment à 3800 ppm de terres rares et l'oxyde d'uranium altéré LAZ à 2600 ppm est très claire. Pour l'échantillon 9603-1, une faible variation existe entre les deux oxydes d'uranium présents (Fig. III.29).

De manière générale les échantillons prélevés dans le socle, 9603-1 et 9545-25 sont plus concentrés en terres rares globales (ΣETR supérieur à 3500 ppm) que les échantillons prélevés à la discordance (9545-44A et 9545-44B,) ou dans le bassin (9545-14 et 9545-4413) (ΣETR inférieur à 3500 ppm). En revanche peut importe la localisation géologique les formes de spectres présentés pour tous les échantillons sont similaires.

Les différentes phases d'altération et/ou cristallisation ont donc un effet sur les sommes des concentrations en terres rares contenues dans les uraninites.

Ces gammes de concentrations sont observables dans tous les autres gisements du bassin d'Athabasca (Fig. III.30) Des variations du même ordre de grandeur y sont également mises en évidence (Bonhoure et al., 2007 ; Mercadier, 2008).

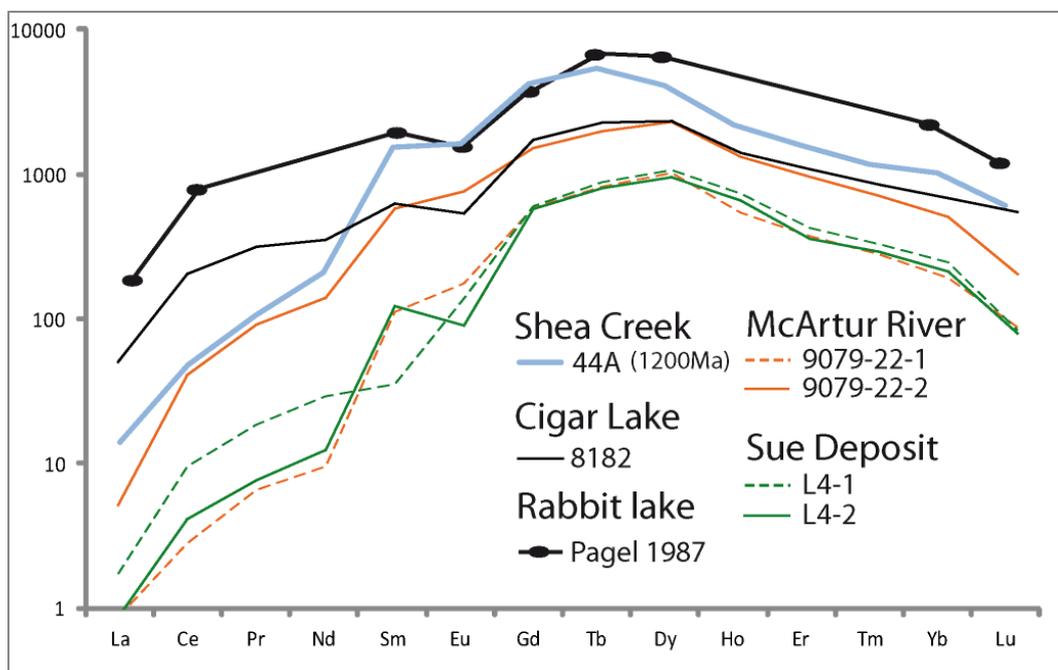


Fig. III.30 : Récapitulatif des spectres de terres rares obtenus sur les oxydes d'uranium de différents gisements du bassin de l'athabasca (Mercadier 2008, Pagel 1987)).

La plupart des spectres de concentration en terres rares normalisés aux chondrites (Even 78) obtenus ont une forme dite en 'cloche' (Fig. III.29), avec un enrichissement en terres rares intermédiaires (Gd, Tb) par rapport aux terres rares lourdes (Yb, Lu) et légères (La, Ce). Cette forme de spectre est observée pour les oxydes d'uranium dans l'ensemble des gisements du bassin d'Athabasca. Des exemples sont donnés sur la Fig. III.30. La forme du spectre « en cloche », appauvri en terres rares légères et lourdes par rapport aux terres rares intermédiaires, semble caractéristique des gisements de type discordance. Il n'a jamais été obtenu sur d'autres types de gisements d'uranium (Pagel 1987, Fayek et Kyser 1997, Fryer et Taylor 1987, Bonhoure et al. 2007, Mercadier et al. 2011a).

Paramètres contrôlant l'incorporation des terres rares

Les études passées montrent que la présence de zircon (dans le socle et dans les sédiments du bassin) gouverne la forme du spectre de terres rares normalisé aux chondrites des uraninites primaires (Fayek et Kyser, 1997 ; Kister 2003 ; Mercadier 2008). En effet, les zircons initialement enrichis en terres rares lourdes et intermédiaires sont altérés dans les zones de circulation des fluides. Ces zones seraient donc appauvries en terres rares intermédiaires et lourdes par rapport aux zones non altérées, expliquant l'enrichissement en ces éléments des uraninites précoces (Kister 2003). Ceci ne peut être possible que si le fractionnement entre la source, le fluide et la minéralisation est faible ou nul. Cependant le zircon n'est pas le seul minéral dissout dans la source, d'autres minéraux porteurs d'ETR tel que les monazites ou l'allanites sont altéré (Hecht et Cuney 2000) et peuvent fournir des terres rares légères au fluide. Une autre explication doit être considérée. A des températures de cristallisation inférieures à 350°C, un contrôle cristalochimique pourrait être prédominant (Mercadier et al., 2011a) : l'incorporation préférentielle des ETR intermédiaires au détriment des ETR les plus lourdes et les plus légères serait favorisé car les rayons ioniques des ETR intermédiaires sont les plus proches de celui de l'uranium tétravalent (U^{IV}). Par ailleurs, la cristallisation cogénétique d'APS (Alumino-Phosphate-Sulfate) d'ETR légères de type goyazite, observable de manière caractéristique dans notre étude sur l'échantillon 9545-14, qui incorpore préférentiellement les terres rares légères au détriment des lourdes, permet d'expliquer les faibles valeurs des terres rares légères dans les spectres des oxydes d'uranium associés aux gisements de type discordance. (Mercadier et al. 2011a).

Pour le spectre de terres rares (2) de l'échantillon 9545-44B enrichi en terres rares légères et appauvri en terres rares lourdes, c'est un changement dans l'état redox du fluide minéralisateur qui permet de modifier la signature en terres rares, des conditions plus oxydantes conduisant à la dissolution de la goyazite et ainsi à la mise à disposition des ETR légères permettant leur incorporation dans la structure de l'oxyde d'uranium (Mercadier 2008).

En revanche, les analyses T3 et T4 correspondent à un mélange entre au moins deux oxydes d'uranium, de générations différentes et présentant une signature en terres rares différentes en raison de la trop grande taille du cratère d'ablation (24 µm) vis-à-vis de la taille des phases minérales.

Les fluides

Mis à part l'oxyde d'uranium altéré de la lame 9545-44B, les spectres ETR de ces minéraux présentent tous le même type de fractionnement (enrichis en terres rares intermédiaires par rapport aux lourdes et légères) et ce quel que soit la localisation, mais surtout quel que soit l'âge de l'oxyde d'uranium considéré (Fig. III.29). De 1300 Ma à 450 Ma, le système est resté ouvert à des circulations fluides présentant les mêmes caractéristiques physico-chimiques dans une grande partie des zones minéralisées, comme en témoignent la similitude des fractionnements des ETR dans les cristaux d'uranium quel que soit leur âge. De plus des spectres similaires ont été obtenus sur l'ensemble des gisements du bassin d'Athabasca. Ceci suggère que les conditions physico-chimiques ont probablement très peu évolué, à la fois à l'échelle du bassin et dans le temps, permettant ainsi de garder une signature en terres rares identique pour les oxydes d'uranium durant plus de 800 Ma.

Les études réalisées sur des inclusions fluides, piégées dans les minéraux associés aux gisements d'uranium de type discordance, et supposées représenter le fluide ayant transporté l'uranium, montrent que les saumures à l'origine de ces gigantesques concentrations en uranium proviennent de l'évaporation de l'eau de mer (Richard et al 2011). La concentration en sels est de l'ordre de 25-35 % poids équivalent NaCl et les températures de formation de l'ordre de 120 à 200°C (Derome et al 2005 ; Richard et al, 2011). De plus, certaines études montrent que ces fluides auraient fortement interagi avec les roches du socle, source probable de la majeure partie de l'uranium (Hecht et Cuney 2000 ; Mercadier et al. 2010). Ces fluides très salés et de pH très acide ont de plus la capacité de transporter l'uranium en quantité nettement supérieure à n'importe quel autre fluide crustal (Richard et al. 2012).

Les caractéristiques physico-chimiques de ces fluides semblent similaires dans tous les gisements du bassin aussi bien à l'Est (Richard 2009) qu'à l'Ouest (Derome et al., 2005), ainsi que dans les gisements de type discordance associés au bassin de Kombolgie dans le nord de l'Australie (Derome et al., 2005).

La différence entre les spectres en cloche obtenus sur la quasi-totalité des oxydes d'uranium étudiés (altérés ou non) et celui obtenu sur l'oxyde d'uranium altéré de la lame 9545-44B, met en évidence toutefois une variation dans la chimie des fluides minéralisateurs pour certaines altérations les plus tardives. L'introduction de fluides météoriques dans le bassin lors de son exhumation pourrait expliquer cette forme de spectre ETR. En effet l'introduction de fluides météoriques conduirait à la dissolution à la fois des uraninites précoces (avec un spectre en cloche) et des florencites hydrothermales. Le mélange des deux signatures aboutirait au spectre observé sur cet échantillon. Les mêmes formes de spectre avec les mêmes variations ont déjà été observées dans le gisement d'Eagle Point (Mercadier 2008) dans les mêmes conditions d'altération oxydante et aussi par Fayek et Kyser (1997) sur les gisements de MacArthur, Key Lake, Cigar Lake, mais ce dernier l'avait attribué à un mode de circulation fluide particulier (gisement de type egress)

4.e.4. Etude des carbonates de Rabbit Lake

Shea Creek présente peu de carbonates associés aux minéralisations d'uranium. En revanche le gisement de Rabbit Lake (à l'Est du bassin d'Athabasca) présente des carbonates déposés dans l'environnement des minéralisations et contenant des quantités significatives de terres rares (Richard 2009). Pour permettre de discuter les paramètres contrôlant l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium, nous avons comparé des spectres de terres rares obtenus sur deux matrices offrant un environnement cristallographique différent (carbonate et uraninite) dans le gisement de Rabbit Lake.

Des analyses en terres rares par LA-ICP-MS ont été réalisées sur trois dolomites RBL1, RBL2, et RBL5 (Fig. III.31, A, B, C), supposés être en partie ou tous cogénétiques des oxydes d'uranium (Richard 2009) du gisement de Rabbit Lake situé à l'Est du bassin d'Athabasca. Sur les spectres de terres rares normalisés aux chondrites de ces carbonates, on constate clairement que la concentration globale en terres rares varie de deux ordres de grandeurs entre les différents échantillons, Comparativement au spectre obtenu par analyse globale (ICP-MS) (Fig. III.31, C). Les moyennes des concentrations obtenues ponctuellement par LA-ICP-MS aboutissent à un spectre moyen comparable. Comme pour les uraninites, le fractionnement des spectres est très semblable d'une analyse à l'autre. Les valeurs du rapport Tm_n/Yb_n sont comprises entre 0,9 et 1,2 pour RBL2 et Entre 1,3 et 2,6 pour RBL1 et RBL3 mais ces variations sont faibles comparées à celles observés dans les uraninites ($Tm_n/Yb_n=2,5$ pour l'échantillon 9603-1 et 6 à 7 pour l'échantillon 9545-13). Les rapports La_n/Sm_n varie entre 0,3 et 0,6 pour les trois carbonates étudiés. En revanche les rapports Ce_n/Sm_n varient entre 0,7 et 1,2 soit très proche de 1. Ceci suggère que le fractionnement des terres rares légère et très faible, sauf pour le lanthane qui est spécifiquement appauvri par rapport aux autres ETR légères. Dans l'ensemble le spectre est relativement peu fractionné (Ce_n/Yb_n compris entre 0,9 et 1,6 pour les trois carbonates).

L'anomalie négative en Eu est toujours présente. Elle s'observe donc dans deux matrices minérales différentes.

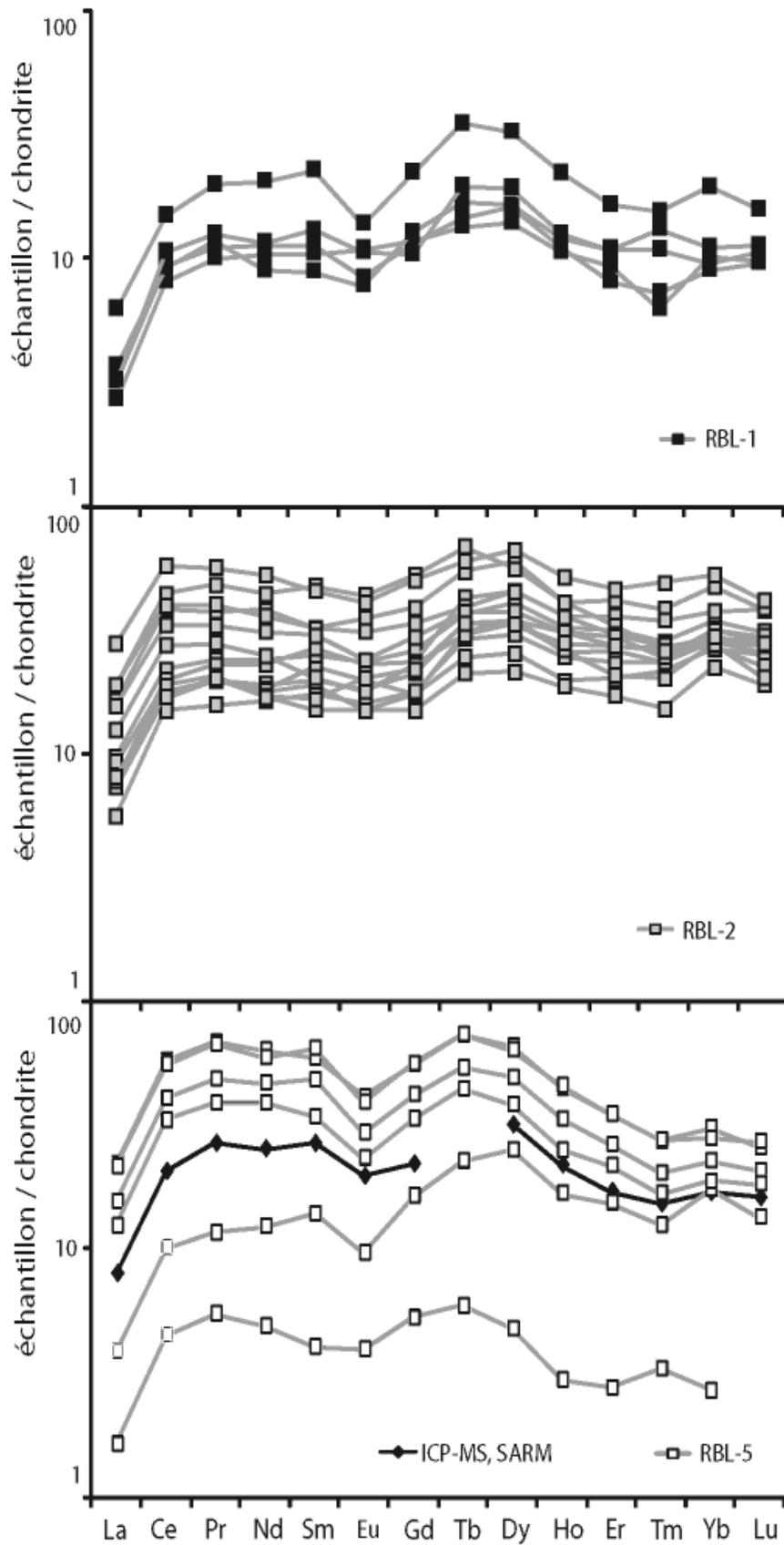


Fig. III.31 : Concentrations en terres rares normalisées aux chondrites pour les carbonates de Rabbit Lake (A, B, et C). Un spectre réalisé par technique globale (ICP-MS) par les services du SARM a été reporté sur la figure C.

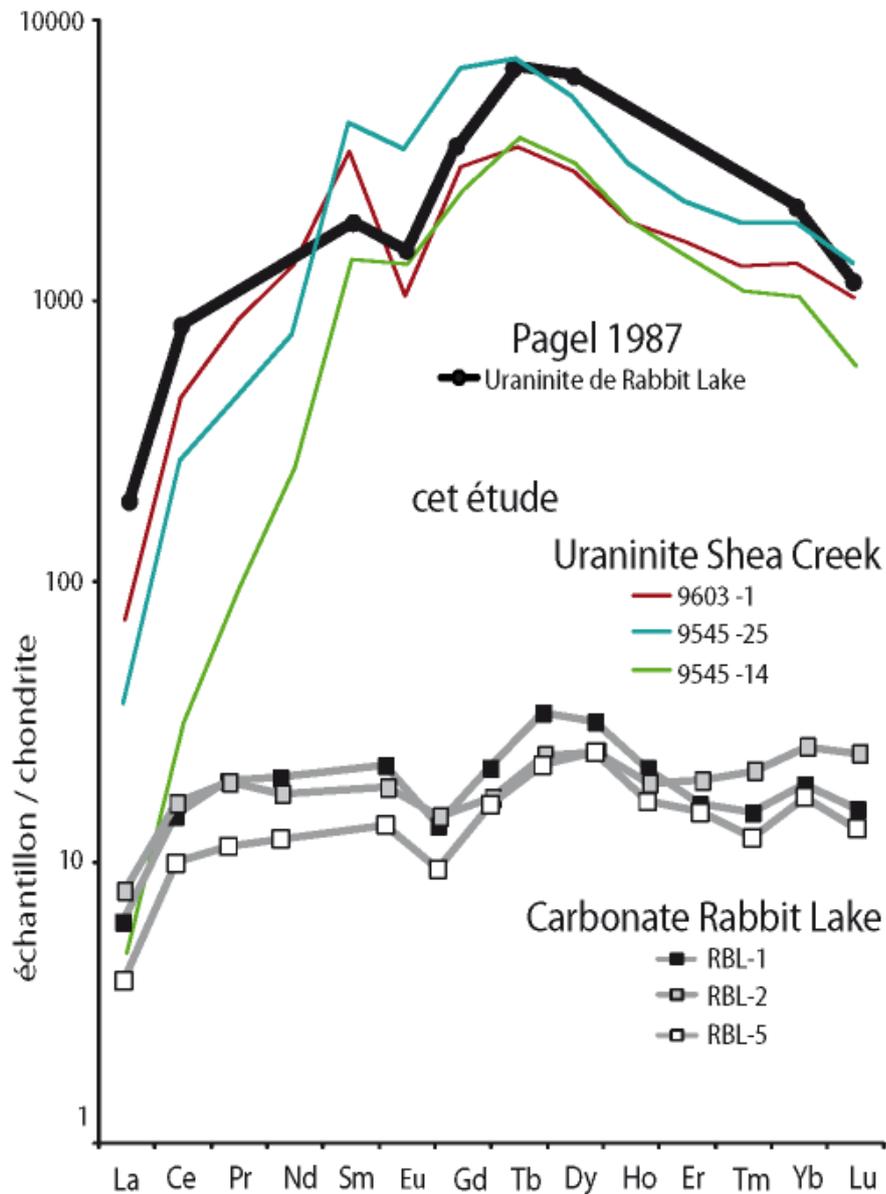


Fig. III.32 : Spectres obtenus sur les carbonates comparés à ceux des uraninites de Rabbit Lake (Pagel 1987) et Shea Creek

On peut constater que la forme de ces spectres tend à reproduire celles des uraninites (Fig. III.32). La différence principale est l'enrichissement en terres rares intermédiaires à lourdes des oxydes d'uranium par rapport aux carbonates. Cette différence reflète une variation des coefficients de partition entre les deux minéraux (carbonate et oxyde d'uranium) avec un fluide unique. Une inflexion (cuvette) du spectre au niveau de Ho, Er et Tm est observé aussi bien sur les uraninites analysé à Shea Creek que sur les dolomites de Rabbit Lake (l'inflexion n'apparaît pas sur le spectre de l'uraninite de Rabbit Lake (Pagel, 1987) car ces analyses ne donnent des valeurs que pour 9 terres rares. Ho, Er et Tm n'ont pas été analysés). les valeurs d'inflexion représentées par $Er/Er^* = 2 * Er_n / (Dy_n / Yb_n)$ montrent une similarité entre les oxydes d'uranium et les dolomites (Er/Er^* compris entre 0,6 et 0,8 pour les dolomites avec deux valeurs supérieurs à 0,84 et 0,85 ; et compris entre 0,6 et 0,8 également pour les uraninites avec une valeur inférieur situé à 0,57).

Le spectre global des carbonates est peu fractionné par rapport aux oxydes d'uranium, suggérant un faible contrôle de l'incorporation des ETR par la cristalochimie. Les dolomites garde en mémoire une forme en cloche mais plus aplatie du spectre global, ainsi que l'inflexion au niveau des terres rares les plus lourdes.

L'anomalie négative en europium observable dans les deux phases minérales pourrait refléter les conditions réductrices de dépôt (Yongliang et Yusheng, 1991) (l'uranium se dépose en condition réductrice (Cuney et Kyser, 2008) et dans ces conditions, l'europium est sous forme Eu^{2+} et est peu soluble).

L'enrichissement général en ETR pour les oxydes d'uranium, par rapport aux carbonates, est probablement dû à un fractionnement cristallographique lors de la croissance de ces deux phases.

4.f. Géochronologie des dépôts uranifères de Shea Creek

A partir des données isotopiques, et chimiques, quatre évènements peuvent être mis en évidence par cette étude.

4.f.1. *Stade précoce.*

Les âges les plus précoces ont été obtenus sur des fragments d'oxyde d'uranium disséminés dans une matrice argileuse et souvent altérés. Ces échantillons ont été prélevés dans : une veine du socle 9603-1, ou à proximité de la discordance 9545-44B, 9545-44A. Les âges isotopiques U/Pb obtenus sur ces échantillons sont de 1340 ± 40 Ma (échantillon 9603-1) 1200 ± 10 Ma (échantillon 9545-44A) et 1030 ± 21 Ma (échantillon 9545-44B). Les compositions isotopiques U-Pb des échantillons 9545-44A et 9603-1 sont proches de la Concordia, et ainsi les âges obtenus peuvent être considérés comme fiables. Les données isotopiques obtenues sur l'échantillon 9545-44B sont beaucoup plus discordantes, et les âges à 1030 Ma sont donc considérés comme moins fiables. Pour les analyses localisées réalisées sur des fragments d'uraninite de petite taille et altérés sur leurs bordures (échantillon 9545-44B), les âges obtenus sont à utiliser avec précaution.

Kister (2003) avait déjà obtenu des âges similaires sur les échantillons de Shea Creek à 1280 à 1250 Ma. L'âge le plus ancien reporté pour le gisement de Shea Creek, est de 1362 ± 71 Ma (Cuney et al.2002). Cependant cette détermination repose sur des données isotopiques utilisées qui sont très discordantes. Dans notre cas, l'échantillon 9603-1 donne un âge proche de 1340 ± 40 Ma mieux contraint, car un point d'analyse est proche de la Concordia. La distribution des autres données isotopiques dans le diagramme suggère que l'échantillon a subi plusieurs altérations (brèves ou continues) au cours du temps.

Kister (2003) propose que les âges autour de 1200 Ma représentent un premier épisode de minéralisation à Shea Creek qui correspondrait à la mise en place des dykes de « McKenzie », à 1267 ± 12 Ma (Lecheminant et Herman 1989). L'âge de 1340 Ma obtenu dans notre étude suggère un dépôt primaire plus ancien. Cet âge reste toutefois beaucoup plus jeune que les âges les plus anciens obtenus sur les gisements de l'Est du Bassin entre 1450 et 1550 Ma (Cumming et Krstick, 1992; Fayek et al, 2002a et b, Alexandre et al, 2011). La question soulevée par ces âges, est de savoir, s'il s'agit d'un dépôt primaire (autour de 1300-1200 Ma) ou d'une remobilisation d'un matériel plus ancien déposé vers 1500 ± 50 Ma.

4.f.2. *Uraninites d'âges intermédiaires.*

Des âges intermédiaires, de 900 ± 25 Ma et 795 ± 15 Ma ont été obtenus respectivement sur les échantillons 9603-1 U2 et 9545-25.

Pour l'âge autour de 900 Ma, les rapports isotopiques sont proches de la Concordia et les intercepts inférieure sont proches de 0 (Fig. III.21). Cet âge de 900 Ma est donc bien défini. Cependant pour cet échantillon 9603-1 certains points n'ont pas été utilisés pour déterminer la discordia et témoignent d'altérations tardives subites par l'uraninite collomorphe.

Bien que l'échantillon 9545-25 présente clairement plusieurs phases d'oxydes d'uranium plus ou moins altérées et recristallisées, aucune différence ne peut être faite concernant les différentes zones en terme d'âges isotopiques. Un âge d'environ 795 Ma peut correspondre à un évènement autour de 800 Ma. Cependant, la complexité du dépôt des différentes phases d'oxydes d'uranium et les fortes discordances positives et négatives des analyses isotopiques, suggèrent que cet âge doit être utilisé avec précaution.

Cuney et al, (2002) avaient obtenu des âges de l'ordre de 847 ± 270 Ma par intercept inférieur (Fig. III.15), mais aucun âge de cet ordre n'avait encore été obtenu par intercept supérieur sur le gisement de Shea Creek. Les datations obtenues dans notre étude permettraient de confirmer et préciser qu'un évènement est survenu à environ 800 Ma, même si ces données restent à confirmer par des nouvelles analyses. Il faut également noter que des âges similaires ont déjà été obtenus sur des uraninites reliques et non pas sur une minéralisation massive, dans d'autres gisements du bassin d'Athabasca. À Cluff Lake, 823 ± 5 Ma (Bell, 1985), Mc Arthur River 841 ± 23 Ma et 746 ± 92 Ma (Kister, 2003), Eagle Point 768 ± 44 Ma (Mercadier, 2008). En revanche, plus récemment, Alexandre et al., (2011) obtiennent un âge de 752 ± 65 Ma sur la minéralisation massive du dépôt de Centennial, située au sud du bassin d'Athabasca. Les auteurs interprètent cet âge comme une remise à zéro du géochronomètre dû à l'ouverture de la Rhodinia à cette époque.

4.f.3. *Oxyde d'uranium tardifs.*

Des âges de 484 ± 20 Ma et 463 ± 20 Ma ont été obtenus sur les échantillons 9545-14 et 9545-13 respectivement. Bien que seulement six analyses ponctuelles aient pu être réalisées, certaines sont assez proches de la Concordia pour l'échantillon 9545-14. Pour l'échantillon 9545-13, les points sont clairement discordants mais toujours proche de l'intercept supérieur. Ce dernier échantillon ne présente aucune trace d'altération tardive, ou de remaniement, et l'intercept inférieur est proche de 0. Ces deux âges sont donc assez clairement définis.

De plus, l'intercepte inférieur de l'échantillon 9603-1 U1, recoupe la droite des âges à 475 ± 74 Ma, ce qui confirme un évènement autour de 475 à 450 Ma.

Des âges similaires ont déjà été obtenus sur des uraninites massives à Shea Creek, 433 ± 26 Ma (Kister, 2003) et 391 ± 34 Ma (Cuney et al., 2002) ainsi que sur d'autres gisements du bassin d'Athabasca: Cluff Lake 380 ± 5 Ma (Bell 1985). Cependant très peu de déterminations ont été réalisées à l'aide d'intercepts supérieurs. Plus récemment, Alexandre et al. (2011) donnent des âges de 384 ± 13 Ma pour des uraninites collomorphes sans altération du gisement de Centennial, exactement comme dans notre cas.

Alexandre et al., (2011) proposent une circulation de fluide significative qui transporte une partie de l'uranium et le redépose sous sa forme collomorphe autour de 400 Ma. Cet âge correspondrait à l'évènement orogénique d'Antler dans la cordillère canadienne. La poussée vers l'Est induite par cet orogène a créé des déformations (remontée du bassin) et des circulations fluides dans les bassins sédimentaires de l'ouest du Canada (Root, 2001).

Dans tous les cas, cet évènement qui est présent en relique à l'Est du bassin, a un effet majeur au Sud Ouest. (Gisements de Shea Creek et Centennial.)

4.f.4. *Evènement récent.*

Les âges obtenus sur les oxydes d'uranium très altérés de l'échantillon 9545-44B sont proches de 1030 Ma mais obtenus par des points extrêmement discordants. Ces oxydes se distinguent très clairement des autres oxydes d'un point de vue chimique. Ils sont très enrichis en éléments légers Si, et appauvris en plomb. De plus, le spectre en terres rares est enrichi en terres rares légères pour cet oxyde.

La texture de remplissage interstitiel ou d'altération de fracture, la faible proportion de plomb présent ainsi que la composition en éléments majeurs et ETR de cet oxyde, suggèrent une mise en place très tardive par rapport aux autres oxydes d'uranium, ce qui n'est pas le cas. Les âges obtenus sont proches des uraninites voisines. De plus les points peuvent parfaitement s'aligner sur les discordia obtenues sur les autres fragments d'oxyde d'uranium. En revanche, la proximité des analyses avec l'intercept inférieur suggère une très forte mobilisation récente du plomb radiogénique. Une circulation récente de fluide a permis la remobilisation du plomb et a profondément changé la chimie de cet oxyde d'uranium.

Des spectres de terre rares similaires ont été obtenus par Mercadier (2008) sur les uraninites datées de manière quasi-concordante autour de 400 Ma du gisement de Eagle Point. Ces uraninites sont interprétées comme une mobilisation tardive en condition oxydante dû à un apport de fluide tardif. L'auteur interprète ces minéralisations comme des cristallisations de front d'oxydoréduction tardif. Ceci nécessite une recristallisation des oxydes d'uranium et impliquerait une perte totale de la signature isotopique originelle. Ce qui n'est pas notre cas. Notre étude montre qu'une altération (tardive) a affecté profondément la chimie de ces oxydes d'uranium.

Dans ce cas, une variation de la chimie des fluides minéralisateurs doit être invoquée pour permettre d'expliquer ces variations de composition des oxydes d'uranium.

4.g. Conclusion sur le gisement de Shea Creek

Sur la base des analyses isotopiques, quatre évènements peuvent être mis en évidence par cette étude.

1. Un premier épisode minéralisateur est daté à environ 1350 Ma. Les analyses isotopiques obtenues sur un seul échantillon sont dans l'ensemble assez dispersées. L'échantillon lui-même est manifestement très altéré. Cet âge de 1350 Ma est donc à utiliser avec précaution. Cependant il est en bon accord avec les autres âges obtenus dans le bassin d'Athabasca, (1330-1380 Ma) bien qu'il reste plus jeune que celui obtenu sur les uraninites supposées les plus anciennes du bassin (1440-1550 Ma).

D'autres âges autour de 1200 Ma sont en assez bon accord avec les études déjà réalisés sur le gisement de Shea Creek (1275 Ma, Kister 2003). Cet évènement est attribué à la mise en place des dykes de McKenzie à 1267 ± 12 Ma (Lecheminant et Heaman, 1989).

2. Un second évènement minéralisateur se produit autour de 900 à 800 Ma environ. Tous les échantillons présentent plusieurs zones d'altération indistinguables les unes des autres d'un point de vue chimique et isotopique. Il s'agit probablement d'un évènement qui a remis à zéro le géochronomètre U/Pb durant cette période marquée par des remobilisations successives. D'après Alexandre et al. (2011), cet évènement correspond à la fracturation de la Rhodinia (Kyser et al., 2000 ; Karlstrom et al., 2001; Condie, 2001).

3. Le troisième évènement minéralisateur est daté à environ 500 Ma et correspond également à des âges obtenus dans les études précédentes (Kister, 2003). Cet âge, obtenu sur les minéralisations massives, correspond à un évènement majeur pour le gisement de Shea Creek, alors qu'il est peu marqué dans les gisements de l'Est du bassin. Cependant, Alexandre et al., (2011) a récemment obtenu des âges semblables sur la minéralisation massive du gisement de Centennial. Cet évènement est attribué au soulèvement du bassin d'Athabasca (Hoeve et Quirt, 1984, Kotzer et Kyser, 1995). Le soulèvement n'aurait pas été synchrone sur l'ensemble du bassin, et aurait affecté spécifiquement certains gisements, tel que Shea Creek et Centennial localisés au Sud et à l'Est du bassin de l'Athabasca.

Le point crucial à noter, est que durant tout ce temps, les conditions physico-chimiques des remobilisations, du transport de l'uranium et de son dépôt semblent avoir très peu varié. Sur les éléments majeurs, les concentrations en plomb diminuent (puisque'il est très sensible au tout évènement de circulation fluide).

La conservation de la même forme des spectres ETR normés aux chondrites montrent que le fractionnement entre ETR reste identique dans les dépôts ou recristallisations successives durant toute cette période, et que seules les concentrations globales varient. Tous ceci, malgré les multiples évidences de dissolutions, transport altérations parfaitement distinguables pour chaque évènement précédemment cité. La chimie des fluides minéralisateurs a probablement peu évolué durant au moins 800 Ma.

De plus, le spectre en terres rares n'est pas significativement différent (Fig. III.29) entre les minéralisations situées dans le socle (9603-1 et 9545-25), au niveau de la discordance (9545-44A et 44B) et dans les grès du bassin (9545-14 et 9545-13), dans le gisement de Shea Creek. Cependant il faut noter que les oxydes d'uranium prélevés dans le socle semblent montrer des concentrations globales en ETR plus importantes que dans les oxydes d'uranium de bassin. Aussi, les âges des minéralisations ne montrent pas de répartition géologique particulière. Par Exemple l'échantillon 9545-25 qui donne un âge d'environ 800 Ma a été prélevé dans le socle alors que les échantillons 9545-44A et B qui donne des âges de 1200 et 1000 Ma respectivement ont été prélevé à la discordance. Toutes fois on peut noté que les âges les plus fiable obtenus et les plus extrêmes sont répartie sdans le socle pour l'échantillon 9603-1 daté à 1300 Ma et dans le bassin pour les échantillons 9545-14 et 9545-13 daté à 500 Ma.

La similarité des spectres ETR en fonction de la localisation géologique (dans le socle, ou à la discordance, ou dans le bassin) est une caractéristique qui à aussi été mise en évidence dans le gisement d'Eagle Point (Mercadier, 2008). La différence entre les modes de formations Ingress et Egress proposée par Fayek et Kyser, (1997) n'est pas observable pour les minéralisations de Shea Creek.

Les spectres ETR obtenus sur les dolomites associées aux uraninites du gisement de Rabbit Lake montrent un fractionnement moins important (spectre relativement plat), mais garde une mémoire du spectre en cloche (centré sur Gd) et infléchit aux niveaux des terres rares lourdes (Er, Tm).

4. Le dernier évènement caractérisé par des rapports isotopiques proche de 0 Ma pour l'échantillon 9545-44B localisé à la discordance est chimiquement très différent de tous les précédents. Les oxydes d'uranium sont fortement enrichis en silice et terres rares légères par rapport aux minéralisations plus anciennes. Kister (2003) évoque un apport de fluides météoriques qui expliquerait ces dissolutions et cristallisations de très basse température. Mercadier 2008 retrouve exactement les mêmes signatures dans le gisement d'Eagle Point pour des oxydes d'uranium localisés dans le socle mais avec un âge de 280 Ma. Des fluides météorique ont permis la dissolution à la fois des anciennes uraninites (avec un spectre en cloche), et de la florencite (alumino-phosphate-sulfate riche en terres rares légères). La contribution en terres rares de ces deux minéraux permet d'expliquer la forme de spectre obtenu pour l'oxyde d'uranium de dernière génération. En revanche cette étude met en avant que ces modifications en signature ETR ne se font pas systématiquement par recristallisation. Dans notre étude certain oxydes d'uranium dont la signature en ETR à été modifié (enrichie en terre rares légère et appauvrie en ETR intermédiaire et lourdes) ont gardé une signature isotopique qui montre un âge de formation (cristallisation ou recristallisation) à au moins 1000 Ma. C'est une altération d'un minéral ancien par des fluides chimiquement différents des fluides de dépôt.

5. application au gisement d'End Grid (Kiggavik, bassin du Thélon)

Le spectre de terres rares normalisé aux chondrites en forme de « cloche » est caractéristique des gisements de type discordance (Pagel, 1987, Fayek et Kyser 1997, Fryer et Taylor 1987, Bonhoure et al. 2007, Mercadier 2008) Cette forme n'a été obtenue sur aucun autre type de gisement. Donc l'obtention d'un spectre ETR en cloche sur les oxydes d'uranium du gisement d'End Grid, situés dans le bassin du Thélon au Canada, apporterait une information capitale sur le mode de formation de ce gisement. De plus ces analyses couplées aux datations isotopiques U/Pb permettraient de situer temporellement la formation de ces minéralisations et ainsi de pouvoir comparer les gisements du bassin du Thelon à leurs homologues du bassin d'Athabasca.

5.a. Introduction

Le bassin du Thélon se situe à la frontière entre le Nunavut et le territoire du Nord-Est du Canada, à environ 500 km au nord du bassin d'Athabasca (Fig. III.33). Il est considéré comme un analogue potentiel du bassin d'Athabasca en termes d'histoire de formation et de potentiel métallogénique (Cuney et Kyser, 2008).

Deux zones de minéralisation distinctes sont présentes dans le bassin du Thélon : la zone de Kiggavik-Andrew lake à l'Est et la zone de Boomrang à l'Ouest.

Les oxydes d'uranium n'ont jamais été directement datés jusqu'à présent. Aussi aucune analyse des ETR n'a été réalisée. Des illites associées aux minéralisations d'oxydes d'uranium ont permis d'obtenir des âges K-Ar de 1648 et 1563 Ma. Par ailleurs, les illites présentes dans les quartzites donnent des âges à 1358 et 1073 Ma (Fuchs et al. 1986).

Bien que la minéralisation et les altérations associées soient assez semblables à celles du bassin d'Athabasca (Cuney et Kyser, 2008), les études détaillées des paragenèses à proximité des gisements de la zone de Kiggavik réalisées par Renac et al. (2002) concluent que les fluides minéralisateurs devaient être chimiquement différents de ceux d'Athabasca

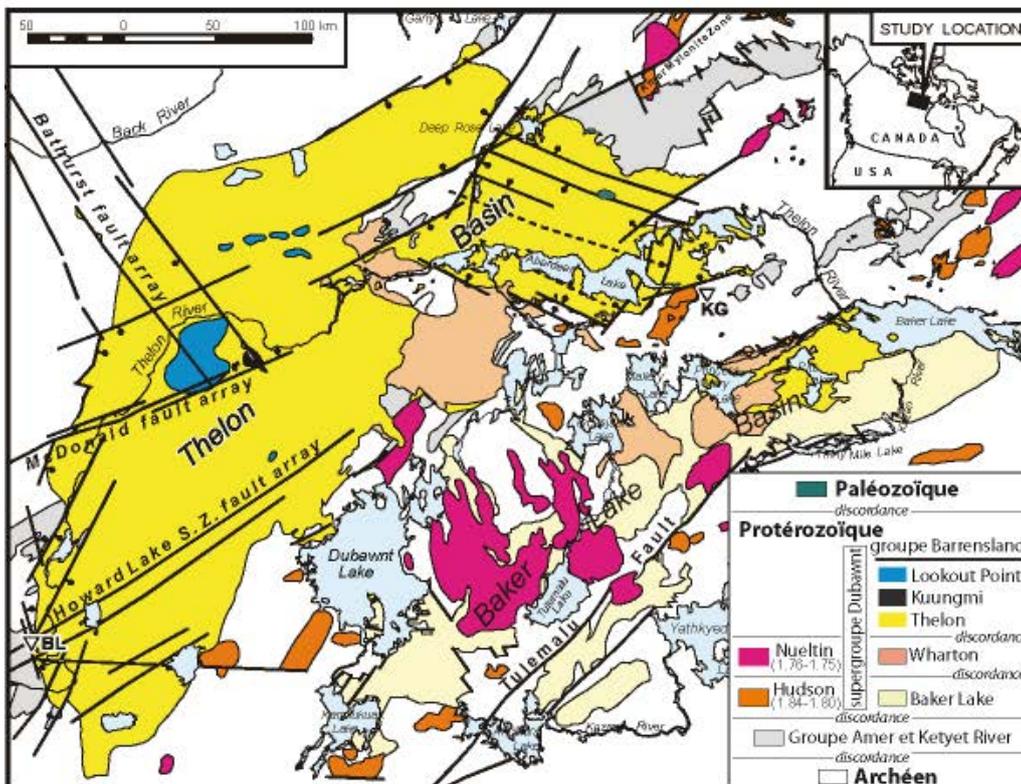
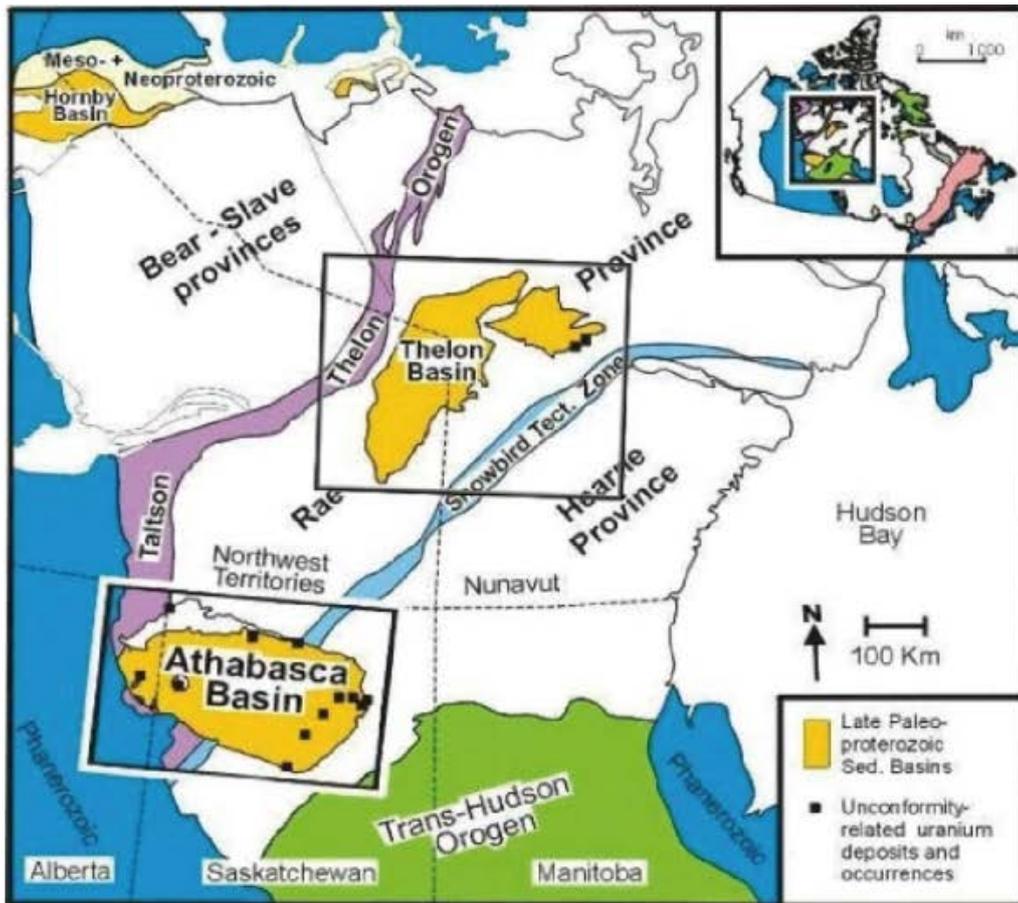


Fig. III.33 : A) Carte de localisation du bassin du Thelon par rapport au bassin d'Athabasca. Carte de localisation des gisement de Kiggavik (KG) et Boomrang Lake (BL).

5.b. contexte géologique

Le bassin du Thelon présente les principales conditions favorables à la formation de gisements de type discordance.

Il s'agit d'un bassin intracratonique situé dans la province structurale de Churchill.

Le dépôt sédimentaire préservé peut atteindre jusqu'à 1800 m d'épaisseur. Il est constitué de conglomérats sub-arkosiques, de grès grossiers et de quartz-arénites finement litées (Hiatt et al. 2003). Le plus vieil âge obtenu pour la formation du bassin est d'environ 1720-1760 Ma (Miller 1995). Il correspond aux âges du début du dépôt du bassin d'Athabasca (1760-1500 Ma), (Ramaekers et al. 2007).

Les formations sédimentaires reposent en discordance sur les roches magmatiques et métamorphiques du socle Archéen et paléoproterozoïque. Le socle présente un paléorégolite bien développé (Gall, 1994) comme pour le bassin d'Athabasca.

Les minéralisations de la zone de Kiggavik-Sissons (à l'Est du bassin) consistent en 3 dépôts, Kiggavik, End Grid et Andrew Lake qui sont entièrement inclus dans le socle. La couverture sédimentaire a totalement été érodée à cet endroit. La roche encaissante est une quartzite du groupe Ketyet River datée à 1.7 Ga. Les minéralisations sont de formes allongées et sont localisées à l'intersection de deux zones tectoniques majeures. Elles sont recoupées par des intrusions datées à 1.2 Ga.

5.c. Procédure d'analyse (et sélection des échantillons)

La même procédure d'analyse que pour les échantillons de Shea Creek (Athabasca) a été mise en œuvre à savoir : analyse par microscope optique et électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) ; analyse des zones d'intérêt par sonde électronique pour la composition en éléments majeurs, puis analyse isotopique U-Pb par sonde ionique pour datation absolue, et enfin analyse par LA-ICP-MS pour la composition en terres rares.

Deux échantillons 9568-38 et 9568-39 (référence Areva, Fig. III.34) en provenance du gisement d'End-Grid, faisant partie de l'échantillonnage prélevé par T. Riegler lors de sa mission de terrain effectuée en 2010, ont été étudiés.

5.d. Pétrographie

L'échantillon 9568-38 présente des oxydes d'uranium de type pechblende, de petite taille distribués sous forme de front hématisé (Fig. III.34). L'échantillon 9568-39 présente également des oxydes d'uranium de petite taille remplissant des micro-filonnets recoupant l'encaissant (Fig. III.34).

En microscopie électronique à balayage, les deux minéralisations présentent les mêmes textures (Fig. III.35 A et B), à savoir des oxydes d'uranium automorphes zonés et altérés en bordure. Ces zones altérées présentent une faible intensité de gris en électron rétrodiffusé au MEB caractéristique d'un numéro atomique moyen plus faible (Fig. III.35 C et D).



Fig. III.34 : Photographie des échantillons et des lames minces 9568-38 (à gauche) et 9568-39 (à droite)

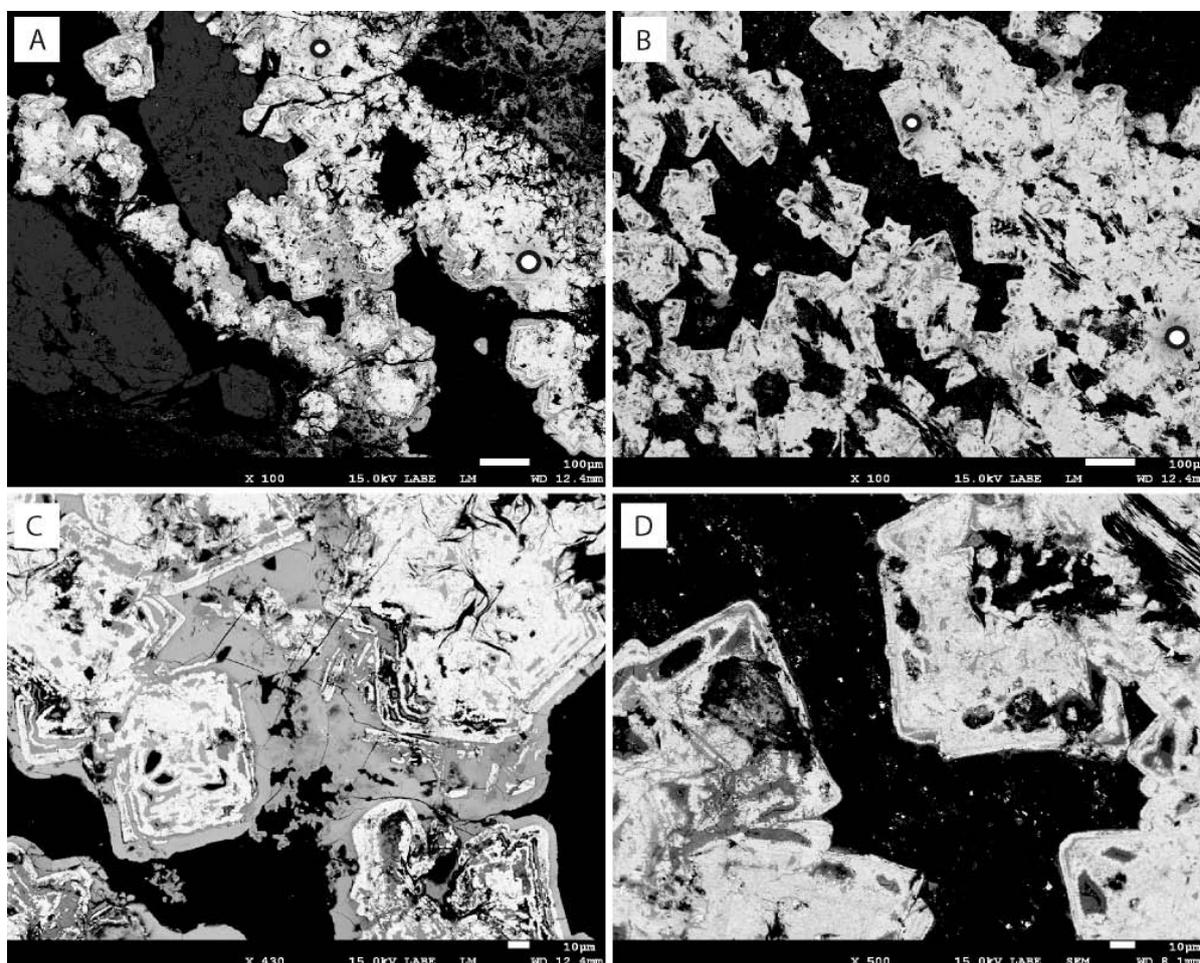


Fig. III.35 : Photographies obtenues au MEB des minéralisations uranifères d'End Grid, bassin du Thélon avec la localisation des cratères d'ablation laser (cercles noir et blanc) pour les analyses LA-ICP-MS. On distingue les zones à numéros atomique moyen élevé (HAZ) et à numéros atomique moyen faible A) échantillon 9568-38, B) échantillon 9568-39, C) agrandissement sur les altérations de l'échantillon 9568-38, D) agrandissement sur les altérations de l'échantillon 9568-39.

5.e. Composition en élément majeur

La composition en élément majeur a été obtenue par Marc Brouand au laboratoire Eramet à Trappes à l'aide d'une microsonde électronique Cameca SX100. Les analyses sont présentées dans le Tableau III.18.

		Na ₂ O	SiO ₂	CaO	TiO ₂	FeO	PbO	ThO ₂	UO ₂	Total
9568-39	T1	0,08	0,68	2,78	0,19	0,17	9,12	<dl	83,52	96,72
	T2	0,04	0,89	4,07	0,23	0,09	5,91	<dl	84,9	96,16
	T3	0,08	0,3	2,24	0,18	<dl	11,24	<dl	83,08	96,31
	T5	0,08	0,51	2,98	0,22	0,03	9,39	<dl	82,69	96,13
9568-38	T1	0,14	0,27	1,63	0,25	<dl	13,46	<dl	80,39	96,42
	T3	0,19	0,15	1,08	0,15	0,04	15,6	<dl	80,02	97,39
	T9	0,03	0,85	1,62	1,73	<dl	10,38	<dl	81,84	97,13

Tableau III.18 Concentration des éléments majeurs des oxydes d'uranium d'End Grid

Les concentrations en PbO sont très variables dans les deux échantillons, 5 à 11 % poids dans l'échantillon 9568-39 et 10 à 15 % poids dans l'échantillon 9568-38. Cette variation est due au lessivage du plomb radiogénique. Les concentrations en UO₂ restent stables. Les concentrations en SiO₂ sont inférieures à 1 % poids dans les deux échantillons. CaO semble plus concentré dans l'échantillon 9568-39 (entre 2 et 4 % poids) que dans l'échantillon 9568-38 (autour de 1.5 % poids). De manière générale on constate que les différentes altérations visibles au MEB ont tendance à lessiver le plomb à différents degrés sans trop mobiliser les autres éléments.

5.f. Ages isotopique U-Pb

Les âges isotopiques ont été obtenus dans les mêmes zones analysées par microsonde électronique. Les discordia pour chacun des deux échantillons sont données dans la Fig. III.36.

Pour les deux échantillons, on peut constater que certaines compositions isotopiques sont au dessus de la discordia. Comme évoqué précédemment ceci peut être dû à des accumulations de plomb radiogénique dans certaines zones des oxydes d'uranium par migration du plomb depuis des zones appauvries en plomb radiogénique et correspondant aux compositions isotopiques très discordantes se projetant sous la Concordia.

Les âges obtenus pour l'échantillon 9568-39 sont de 1187±19 Ma pour l'intercept supérieur et proche de 0 pour l'intercept inférieur. Le coefficient de corrélation MSWD, autour de 8 permet d'être raisonnablement confiant sur l'interprétation de l'intercept supérieur en termes d'âge. De plus, la concordance de certains points d'analyses autour de 1200 Ma laisse supposer que l'âge obtenu est celui de la cristallisation des oxydes d'uranium.

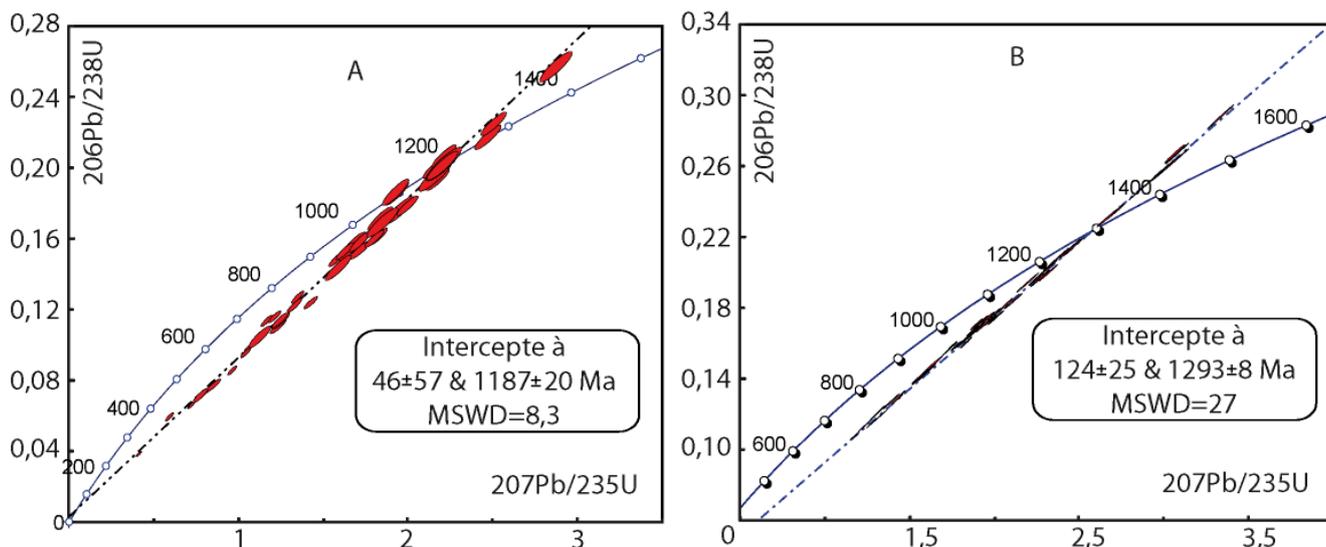


Fig. III.36: Diagramme Concordia montrant les résultats des datations isotopiques U/Pb réalisées sur les échantillons 9568-39 (droite), 9568-39 (gauche) (données M. Brouand réalisées à la microsonde ionique CAMECA IMS 1270 au CRPG).

Les âges obtenus pour l'échantillon 9568-38 sont de 1293 ± 7 Ma pour l'intercept supérieur, et de 124 ± 25 pour l'intercept inférieur. Une fois encore certaines d'analyses sont très proches de la Concordia autour de 1250 Ma. Le manque de qualité de la régression sur les compositions isotopiques dans le diagramme Concordia (MSWD d'environ 27) ne permet pas d'affirmer que l'âge à 125 Ma est celui d'un évènement tardif subi par la roche. A ce niveau d'incertitude, l'intercept inférieur de 124 ± 25 Ma peut tout aussi bien être considéré comme proche de 0.

Les âges obtenus pour ces deux échantillons peuvent être pris en considération avec une assez bonne certitude, bien que les altérations fines visibles au MEB aient probablement engendrés des mouvements de plomb radiogénique non négligeables.

5.g. Composition en terres rares.

Les analyses des terres rares par LA-ICP-MS ont été réalisées sur les mêmes zones que les analyses isotopique U-Pb. Quatre analyses ont été réalisées sur l'échantillon 9568-38, et six sur l'échantillon 9568-39 (Fig. III.37).

Les concentrations et leurs incertitudes pour chaque analyse ont été reportées dans le Tableau III.19. La concentration globale en ETR est peu variable même entre les deux échantillons. La différence entre la somme des terres rares de l'analyse qui présente les plus fortes concentrations et l'analyse qui présente les moins fortes concentrations n'est que de 30%. Dans le détail, on peut constater que les concentrations montrent de plus grandes variations pour l'échantillon 9568-38. Ces variations restent cependant faibles en de ça de la précision analytique

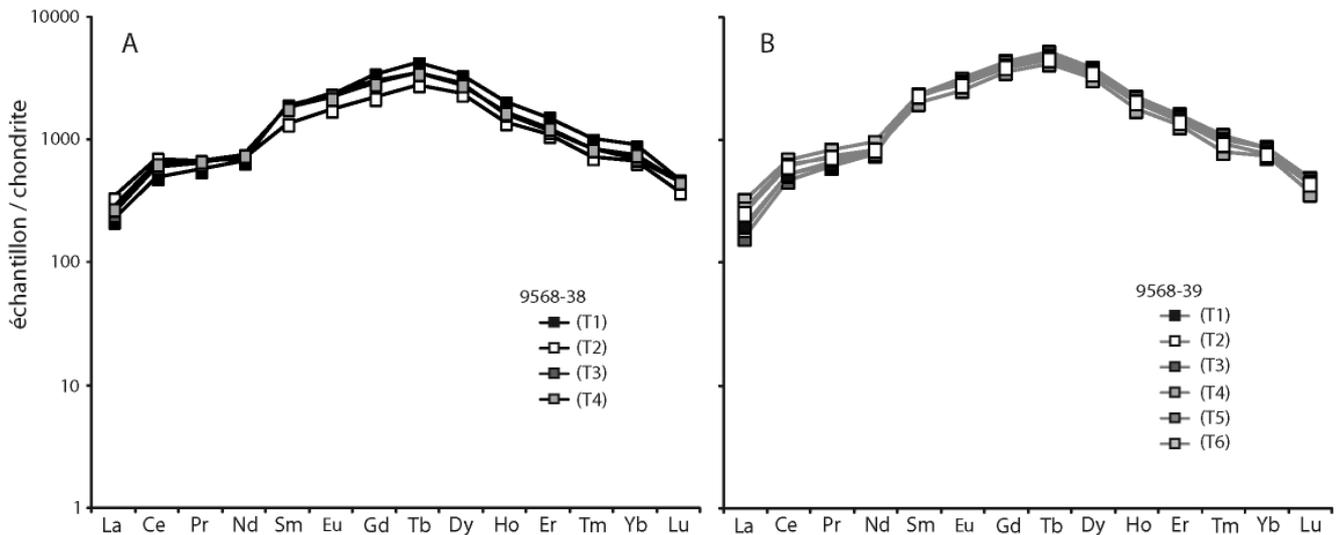


Fig. III.37 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les échantillons d'End Grid, bassin du Thelon. A) échantillon 9568-38, B) échantillon 9568-39.

La forme des spectres en « cloche » est identique pour les deux échantillons avec un enrichissement en terres rares intermédiaires et un appauvrissement dans les ETR les plus lourdes et les plus légères. Aucune anomalie en Eu n'est observable pour ces deux échantillons.

5.h. Interprétation

Les mêmes textures, observées en microscopie électronique à balayage, sont présentes dans les deux échantillons : ce sont des cristaux automorphes pluri-micrométriques, altérés essentiellement sur leurs bordures. Les analyses par sonde électronique révèlent de grandes variations des concentrations en plomb. Le plomb qui a peu d'affinité avec le réseau cristallin des oxydes d'uranium peut migrer et s'échapper de ces phases. Les analyses isotopiques confirment que certaines zones présentent un excès de concentration en plomb radiogénique (points d'analyses au dessus de la Concordia) et d'autres sont largement appauvries. Ceci montre une migration du plomb au sein de la structure suite à l'altération plus tardive.

Les âges obtenus sont de 1200 et 1300 Ma environ. Ces âges sont assez fiables. Les intercepts inférieurs proches de 0 pour les deux échantillons laissent supposer que les altérations sont très récentes ou qu'il s'agit d'une diffusion continue du plomb. Aucune altération d'âge intermédiaire entre la formation des cristaux et l'actuel ne semble être intervenue. Ces âges sont comparables aux âges obtenus sur les oxydes d'uranium du gisement de Shea Creek, et à différents âges obtenus sur d'autres gisements d'uranium du bassin d'Athabasca (Fig. III.15).

Les spectres de terres rares présentent des formes en « cloche » identiques à celles obtenues pour le gisement de Shea Creek dans le bassin d'Athabasca, et identiques à la grande majorité des spectres ETR obtenus pour tous les autres gisements du bassin d'Athabasca. Cette forme est caractéristique des gisements de type discordance (Pagel, 1987 ; Fayek et Kyser 1997 ; Fryer et Taylor 1987 ; Bonhoure et al. 2007 ; Mercadier 2008).

n°	Y (89)	La (139)	Ce (140)	Pr (141)	Nd (146)	Sm (147)	Eu (153)	Gd (157)	Tb (159)	Dy (163)	Ho (165)	Er (166)	Tm (169)	Yb (172)	Lu (175)	ΣREE	ΣLREE/ΣHREE
9568-3 1	1207	82	451	64	330	210	102	448	106	604	79	182	19	109	10	2796	2,90
±	295	27	130	21	104	65	31	124	29	178	22	55	7	40	4		
2	1689	54	318	55	315	297	136	700	159	848	115	254	26	148	12	3437	1,68
±	808	24	125	25	135	138	54	307	66	349	47	116	11	69	6		
3	1402	60	382	62	361	286	136	622	133	729	93	196	21	117	12	3210	2,50
±	472	23	135	25	139	117	50	239	54	287	33	84	9	59	6		
4	1472	67	408	65	357	280	127	589	131	717	95	208	22	126	12	3204	2,44
±	457	26	135	26	137	110	44	214	45	244	31	79	9	70	6		
9568-3 1	1934	39	297	58	361	358	182	897	195	982	127	269	28	144	12	3950	1,67
±	756	17	106	25	154	160	72	381	82	408	52	114	15	76	7		
2	1744	79	439	80	453	361	169	836	172	866	117	237	24	125	11	3969	2,65
±	657	37	164	35	189	175	74	360	78	396	50	111	14	72	7		
3	2042	46	332	61	370	355	173	872	182	942	123	256	26	141	12	3889	1,86
±	641	17	95	21	119	120	51	272	56	287	39	91	9	48	5		
4	1848	49	337	63	398	345	169	824	179	927	117	255	26	141	11	3841	1,96
±	730	24	151	29	183	152	75	362	75	413	50	116	12	68	6		
5	1577	67	400	69	397	309	149	736	158	798	100	215	21	121	9	3549	2,55
±	412	21	118	22	137	101	44	209	45	224	29	69	7	44	3		
6	1709	61	387	70	393	355	163	804	170	891	115	234	24	126	11	3805	2,31
±	486	20	112	23	128	117	50	254	57	289	35	77	8	52	5		

Tableau III.19 : Récapitulatif des analyses des terres rares dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS sur les deux échantillons du gisement de d'End Grid (Kiggavik).

5.i. Conclusion sur le gisement d'End Grid dans le district de Kiggavik, Bassin du Thelon, Canada

Le spectre en cloche, appauvri en terres rares lourdes et légères par rapport aux intermédiaires est caractéristique des gisements de type discordance. On retrouve ce spectre dans tous les gisements de type discordance connus, aussi bien au Canada qu'en Australie. Sur la base des analyses en terres rares des uraninites, le gisement d'End Grid peut être considéré comme appartenant aux gisements de type discordance.

Les âges isotopiques U/Pb obtenus pour les trois échantillons, clairement concordants, donnent un âge de dépôt vraisemblable pour ces minéralisations aux alentours de 1300 à 1200 Ma. Cet âge est entre 200 et 400 Ma plus jeune que les âges isotopiques U/Pb obtenus pour les oxydes d'uranium les plus anciens obtenus sur d'autres gisements de type discordance du bassin d'Athabasca (Kister, 2003 ; Fayek et al., 2002a ; Fayek et al., 2002b ; Mercadier, 2008 ; Alexandre et al., 2009 ; Cloutier et al., 2009 parmi d'autres). Il est néanmoins à considérer que les analyses isotopiques pour les gisements du bassin d'Athabasca sont dans leur grande majorité discordantes et donc que les âges proposés doivent être utilisés avec précaution. L'âge concordant, pouvant donc être considéré comme fiable, le plus ancien disponible pour le bassin d'Athabasca est de 1458 ± 12 Ma (McArthur River ; Kister, 2003).

En l'absence d'étude d'autres oxydes d'uranium du gisement de Kiggavik, il est difficile de tirer une conclusion générale et définitive quant au synchronisme de dépôt des minéralisations de type discordance pour les zones Kiggavik et Athabasca. Toutefois, notre étude suggère que l'âge et les conditions de formation des oxydes d'uranium d'End Grid sont à considérer comme étant très similaires à celles actuellement proposées pour la formation des oxydes d'uranium des gisements de type discordance du bassin d'Athabasca.

CHAPITRE IV

APPLICATION AUX AUTRES TYPES DE GISEMENTS

1. Objectif général

Il a été montré que chaque type de gisement possédait un spectre ETR caractéristique (Bonhoure, 2007, Mercadier et al., 2011a). En utilisant l'analyse localisée par LA-ICPMS, les signatures en ETR d'oxydes d'uranium en provenance de trois types de gisements différents seront déterminées afin de les interpréter en terme de source, fractionnement et paramètres physico chimiques associés pour les différentes occurrences.

Les gisements de type magmatique seront présentés dans la première partie de ce chapitre.. Ces gisements représentent probablement un des premiers stades de préconcentration en oxydes d'uranium qui sont ensuite largement repris au cours du temps pour constituer de nombreux autres types de gisements (hydrothermal, discordance, roll front) (Cuney et Kyser 2008,). La connaissance des niveaux de concentrations globaux et des fractionnements entre les terres rares dans de telles uraninites est primordiale pour tenter d'expliquer certains spectres obtenus dans des gisements dont les uraninites magmatiques semblent être une source d'uranium non négligeable.

Les gisements de type veine seront ensuite illustrés. Ils se forment suite à une première altération de granites probablement préconcentrés en uraninites par les processus magmatiques.

Enfin, les gisements de type Breccia pipe dont la particularité est d'être presque uniquement observables dans une localité du monde constitueront le dernier exemple d'étude. Les modèles génétiques proposés pour ces gisements sont généralisés à l'ensemble des pipes bréchiques minéralisés en uranium de ce secteur. Nous allons voir si dans un contexte a priori aussi unique (géographiquement et génétiquement), un spectre ETR caractéristique peut être observé.

2. les gisements de type magmatique

Les gisements de type intrusif sont très souvent caractérisés par de faibles teneurs en uranium mais de forts tonnages. Dans un contexte d'intenses explorations pour la recherche de nouvelles occurrences d'uranium, de nombreuses études portent sur des minéralisations de hautes températures contenues dans des roches intrusives de type alaskites, granites, pegmatites et carbonatites.

Les études géochimiques les plus récentes (Mercadier et al., 2011a) suggèrent que la signature en terres rares de telles occurrences leur est caractéristique et que l'incorporation des ETR dans les minéraux d'uranium est contrôlée par plusieurs paramètres : la température qui permet l'incorporation de teneurs élevées en ETR sans fractionnement important en fonction de leur rayon ionique (spectre ETR globalement peu fractionné) dans la structure du minéral, la composition du magma à partir duquel l'uraninite cristallise marqué par une anomalie négative en europium résultant du fractionnement du plagioclase au cours des processus magmatiques. Si tel est le cas, alors l'âge de la minéralisation ou sa localisation géographique et géologique ne devrait avoir aucune influence sur la signature en terres rares pour ce type de gisement.

L'objectif de cette partie est de vérifier cette hypothèse par l'étude d'un plus grand nombre d'occurrences localisées dans des contextes variés et d'âges très différents. Pour cela, plusieurs échantillons d'oxydes d'uranium en provenance de 5 gisements à travers le monde et supposés représenter des oxydes d'uranium de type magmatique ont été analysés. Leurs compositions chimiques en éléments majeurs et leurs âges ont été mis en parallèle à leurs compositions en ETR.

2.a. Genèse des magmas et géochimie des terres rares et de l'uranium

2.a.1. *Genèse des magmas*

Les magmas se forment dans de nombreux types de contextes géotectoniques. Il existe trois processus pour générer des magmas, i) la décompression adiabatique, observée au niveau des dorsales océaniques et de délamination crustale, ii) l'augmentation de température, liée aux plumes mantelliques et à l'épaississement crustal en contexte de collision, iii) le métasomatisme, observé dans les zones de subduction, où la déshydratation de la plaque plongeante permet d'abaisser la température du solidus de la plaque chevauchante. La composition chimique des roches sources et leur taux de fusion conditionnent la composition chimique du magma formé. De plus, la composition du liquide silicaté évolue par des processus de cristallisation fractionnée, ou par contamination au contact de matériel encaissant, ou encore par mélange de magmas.

Trois familles de magmas peuvent être différenciées par leurs compositions (Shand, 1947) : i) Les magmas peralumineux issus de la fusion de matériel crustal, ii) les magmas peralcalins issus de la fusion de matériel mantellique, iii) les magmas métalumineux de processus hybrides.

2.a.2. *Compatibilité et incompatibilité.*

Les processus magmatiques ont un rôle majeur dans la concentration des éléments incompatibles (un élément est dit incompatible lorsqu'il se concentre préférentiellement dans la phase liquide lors de la cristallisation d'un minéral : l'élément est donc incompatible vis à vis la structure du minéral). Lors de la fusion partielle d'une roche mantellique aboutissant à des magmas peralcalins (ou métalumineux), les éléments incompatibles seront parmi les premiers à passer en phase liquide. Cet enrichissement sera d'autant plus élevé que ce taux de fusion partielle sera faible et que la concentration initiale du manteau en éléments incompatibles sera élevée. . Lors de la baisse de température suivant l'extraction du magma, la cristallisation fractionnée conduit, également à un enrichissement en éléments incompatibles dans la phase liquide résiduelle au détriment des minéraux qui cristallisent. Les derniers liquides qui cristalliseront, peuvent donner des pegmatites qui seront donc extrêmement enrichis en éléments incompatibles. En revanche la plupart des éléments incompatibles deviennent compatibles (avec la structure des cristaux) dans la croûte continentale dans les conditions de basse température et pour des magmas peralumineux.

2.a.3. *Comportement de l'uranium et des terres rares*

L'uranium ainsi que les terres rares sont des éléments incompatibles dans les magmas très dépolymérisés (haute température, compositions peralcalines à métalumineuses). Ils seront donc concentrés dans les roches magmatiques acides issues : i) de faibles taux de fusion partielle, ii) et de cristallisations fractionnées extrêmes. En général, les gisements d'uranium qui peuvent en résulter sont rarement issus d'un seul de ces deux processus, mais le plus souvent l'un d'eux est prédominant.

La différenciation magmatique : La cristallisation fractionnée extrême de magmas peralcalins peut aboutir à la formation de concentrations en uranium et thorium. En effet les granites peralcalins sont toujours enrichis en U, Th et autres éléments incompatibles tels que Zr, Nb et les éléments des terres rares, résultat de leur forte solubilité dans des magmas dépolymérisés, couplé aux faibles degrés de fusion partielle qui produisent les liquides peralcalins (Peiffert et al., 1994). Ces éléments vont donc se concentrer continuellement dans les liquides pendant la cristallisation fractionnée. Cependant la présence simultanée de tous ces éléments conduit à la formation de minéraux porteurs d'uranium extrêmement complexes. L'uranium ne cristallisera pas sous sa forme d'uraninite. De ce fait, même si les concentrations en uranium sont importantes, ces ressources ne sont généralement pas exploitées du fait d'un coup d'extraction trop élevé de l'uranium de ces minéraux réfractaires.

La fusion partielle de roches sédimentaires : dans ce type d'environnement, les conditions redox peuvent être variables en fonction de la nature de l'encaissant, et ceci peut donc influencer le comportement de l'uranium qui est sensible aux variations des conditions redox. Par exemple dans un magma à l'équilibre avec un encaissant réduit l'uranium sera de manière prédominante sous la forme U^{4+} (Calas, 1979). L'uranium cristallisera donc au sein du magma dans les conditions réductrices et fractionnera très peu dans la phase fluide. Ceci peut conduire à la formation de gisements d'uranium relatifs à la fusion partielle correspondant à des enrichissements en uraninites disséminés à l'intérieur de filons pagmatitiques. Ces filons sont injectés dans des gneiss migmatitiques. Ce type de minéralisation, correspondant à des roches granitoïdes en environnement migmatitique, est appelé alaskite dans le cas du gisement de Rössing, le seul de ce type en exploitation actuellement.

2.b. Géologie des gisements étudiés

Cinq gisements ont été analysés par différentes techniques. Ces gisements sont localisés au Canada dans le Saskatchewan sur le prospect de Way lake, au Québec dans la province du nord dans la région de Bienville et Minto, en Russie dans la péninsule de Kola, et enfin deux gisements sont localisés en Namibie.

2.b.1. *Bienville et Minto (Province du Nord, Quebec)*

La partie québécoise du bouclier canadien est constituée de trois ensembles géologiques majeurs : La province du Supérieur (au Nord), la province de Churchill (au Nord Est) et la province de Grenville (au Sud Est). Des critères lithologiques et structuraux permettent de subdiviser chaque province en sous provinces. La province du Supérieur comprend 9 sous provinces dont celle de Bienville et Minto (Fig. IV.38). Les sous-provinces du Supérieur se seraient accrétées lors de collisions successives en contexte de subduction entre 2750 Ma et 2650 Ma (Card, 1990, Percival et Williams, 1989, Stern et al., 1994). L'orogène kénoréenne met fin à cette phase d'accrétion à environ 2600 Ma. Les roches archéennes subissent alors du métamorphisme et parfois même de la fusion partielle. Les granitoïdes anatectiques qui se forment dans les sous provinces de Bienville et Minto sont fortement enrichis en éléments incompatibles (U, Th, REE) (Maurice, 1977) et font l'objet de prospection pour la découverte de gisements d'uranium par la société Azimut.

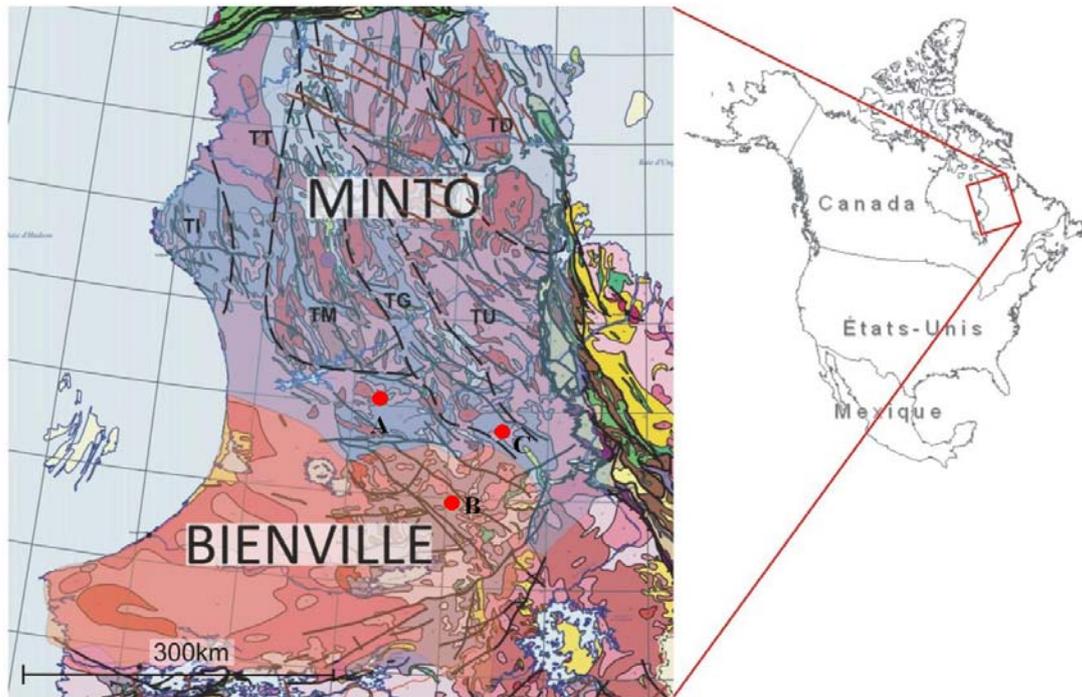


Fig. IV.38 : Localisation de la sous province de Bienville et Minto dans le Nord du Québec, A : zone de prélèvement de l'échantillon 566, B : zone de prélèvement des échantillons 417 et 418 et C : zone de prélèvement de l'échantillon 305 daté par sonde ionique (Drouet 2012).

Les échantillons analysés ont fait l'objet d'une étude détaillée réalisée par Drouet 2012, dans le cadre de son Master 2. Ils proviennent d'intrusions magmatiques métriques à décamétriques de granitoïdes et pegmatoïdes, composés essentiellement de quartz, feldspaths (potassiques et/ou alcalins) et micas (biotite et/ou muscovite) mais pouvant contenir de multiples minéraux accessoires tels que l'apatite, l'allanite, la monazite, l'épidote, le niobiotantalate, la titanite, l'uranothorite, l'uraninite, le xénotime et le zircon. Enfin certains minéraux contiennent des oxydes et sulfures de fer, titane ou molybdène. Les compositions minéralogiques des différents facies sont reportées dans le Tableau IV.20.

Sur les 30 échantillons analysés en roche totale par ICP-AES et MS, seul trois ont fait l'objet d'analyses ponctuelles pour déterminer la composition en terres rares des uraninites qui y sont présentes, car peu d'échantillons contiennent des uraninites.

Secteur	Faciès	Aln	Ap	Nd-Ta	Ep	Ep sur Aln	Mnz	Tnt	U	UTh	Xtm	Zrn
Bienville												
417	Granitoïde Plagioclasique (type cumulat)		+++						+++	+		
418	Granitoïde Plagioclasique	+++				+++			+	+	+	
456	Granitoïde potassique	++		+		++		+++		+		
467	Quartzite									+		+
502	Granitoïde											
554	Quartzite											++
560	Granitoïde plagioclasique riche en K-Fd		+					+		++		++
West Minto												
551	Granitoïde riche en Biotite											
555	Granitoïde (type cumulat)		+		+		+++		+	+		
557	Granitoïde (type cumulat)	+				+		+		+		
563	Granitoïde riche en Biotite		+		+							
565	Granitoïde riche en Biotite	++	+			++						
621	Granitoïde				+							+
625	Biotitie (type cumulat)	++	+++			++	+		+++			
627	Granitoïde type restite						+		+	+		
628	Granitoïde Plagioclasique						++		+	+++	+	
Central Minto												
470	Brèche hydrothermale								+			
473	Granitoïde Plagioclasique				+							+
474	Pegmatite quartzique			+								
566	Granitoïde potassique		+		+				+++	+		
567	Granitoïde potassique											
Kativik												
303	Granitoïde Plagioclasique	++				++		+				+++
305	Quartzite	+							++	++		+
306	Quartzite + veine pegmatitique									+++		+++
311	Granitoïde											
354	Cumulat plagioclasique											
352	Biotitie (type cumulat)									+		++
360	pegmatite altéré	+++								+++		

Tableau IV.20 : Récapitulatif des faciès et abondances des minéraux accessoires : Aln=Allanite ; Ap=Apatite ; Nb-Ta=Niobiotantales ; Ep=Epidote lié à l'altération, Ep sur Aln= épidote en épitaxie sur allanite ; Mnz=Monazite ; Tnt=Titanite ; U=Uraninite (ou Pechblende) ; Uth=Uranithorianite ; Xtm=Xenotime ; Zrn=Zircon. En bleu sont repérés les échantillons dont les uraninites ont été analysées (modifié de Drouet 2012).

Les échantillons 417 et 418 provenant de Bienville sont des granitoïdes plagioclasiques à texture de cumulat ou à texture grenue contenant des sulfures et des uraninites. Des minéraux calciques tels que apatites, allanites et épidotes font partie des minéraux accessoires qui accompagnent l'uraninite. L'échantillon 418 n'a pas été analysé en roche totale.

L'échantillon 566 provenant de Central Minto est un granitoïde potassique à texture poecilitique dont les feldspaths potassiques incluent des amas de minéraux accessoires.

2.b.2. *Fraser Lake (Propriété de Way Lake, Saskatchewan, Canada)*

Le prospect de Way lake de JNR Resources fait partie du domaine Wollaston. Ce prospect se localise au sein de roches métasédimentaires paléoprotérozoïques du groupe Wollaston, ainsi que dans des orthogneiss archéens (Fig. IV.39). Ces ensembles ont subi du métamorphisme dans les faciès amphibolite et granulite et une fusion partielle durant l'orogène trans-Hudsonienne. Les nombreux forages réalisés par la société JNR ont révélé la présence de multiples granites pegmatoïdiques minéralisés et non minéralisés. La minéralisation d'uranium de la zone Frazer lake B se trouve dans des granites pegmatoïdiques et des leucogranites très fractionnés. Ces pegmatoïdes et leucogranites se mettent en place préférentiellement au contact entre les métasédiments du groupe Wollaston et les granites archéens.

Un seul échantillon (09-50-233) a fait l'objet d'analyses par LA-ICP-MS sur uraninite pour l'analyse de terres rares. Malheureusement cet échantillon n'a pas été analysé en roche totale. Les échantillons analysés en roche totale proviennent du même secteur et certains du même sondage.

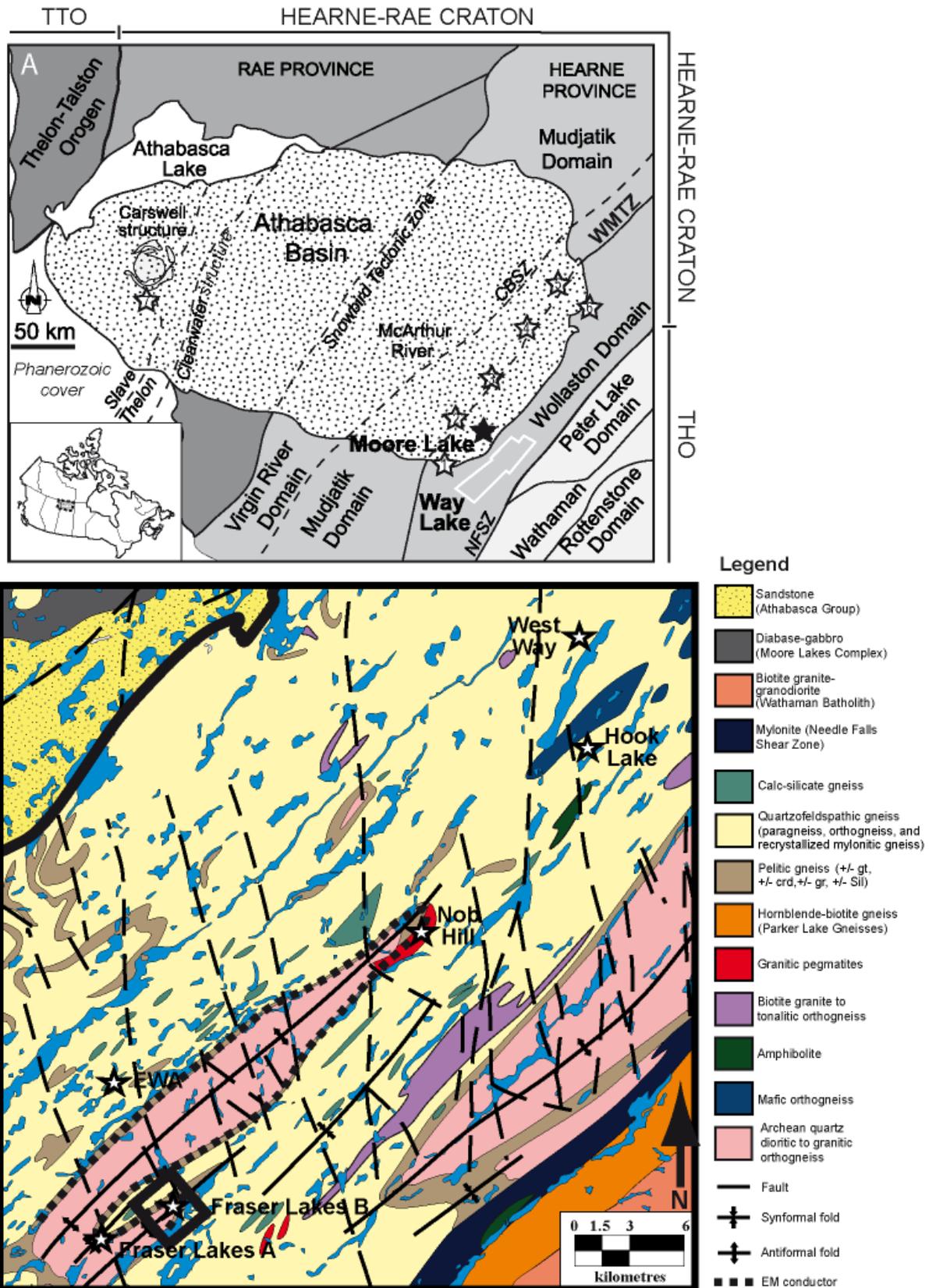


Fig. IV.39 : Carte de localisation du prospect de Way Lake au Sud Est du bassin d'Athabasca, Saskatchewan, Canada. L'échantillon dont les uraninites ont été analysées par LA-ICP-MS provient de l'occurrence minéralisée de Fraser Lake B. (carte modifiée de Mercadier et al. Soumis)

2.b.3. *Cheptjavr (Péninsule de Kola, Russie)*

Le bouclier fennoscandinave du nord de la Russie se divise en trois ensembles géologiques majeurs : le domaine de Kola-Karélie, le domaine Svécofennien et le domaine Goth-Dalslandien. Basé sur des critères lithologiques et structuraux, chaque domaine est subdivisé en provinces. Ainsi le domaine de Kola-Karélie est composé des provinces de Kola, Belomorie et Karélie (Fig. IV.40). Chacune de ces provinces est encore subdivisée en districts.

Le district de Litsa, où des minéralisations d'oxydes d'uranium sont observées, se trouve au Nord-Est de la province de Kola. Ce district est composé des blocs de Central-Kola, de Muramandk et d'Inari ainsi que d'une ceinture de roches vertes Voron'ya-Kolomozero. Le granitoïde de Litsa-Arguba est présent en intrusion dans ces trois blocs (Fig. IV.40).

Ce district semble avoir subi plusieurs phases d'enrichissements en uranium de l'Archéen jusqu'au Paléozoïque permettant la mise en place de plus de trente concentrations uranifères de différents types.

La zone minéralisée de Cheptjavr se situe au contact entre le massif de Litsa et les gneiss biotitiques migmatisés de la série de Kola (Fig. IV.40) pénétrés par des diorites archéennes et des plagiogranites paléoarchéens. Quarante-quatre anomalies radiométriques ont été repérées dans cette zone, principalement localisées dans les granites et les gneiss à biotite.

Les échantillons analysés ont fait l'objet d'une étude détaillée réalisée par Serov (2011), dans le cadre de sa thèse. Les vingt et un échantillons analysés en roche totale ICP-AES et MS par les services du SARM (Nancy, France) et du VSEGEI (Saint Petersburg, Russie) proviennent de 5 gisements paléoprotérozoïques différents : Polyarnoe Cheptjavr, Javr, Pereval, Namvara. Un seul échantillon (56.3) provenant de Cheptjavr a fait l'objet d'analyses par LA-ICP-MS pour l'obtention des concentrations en terres rares dans les uraninites, en raison du faible nombre d'échantillons contenant des uraninites de taille et quantité suffisante.

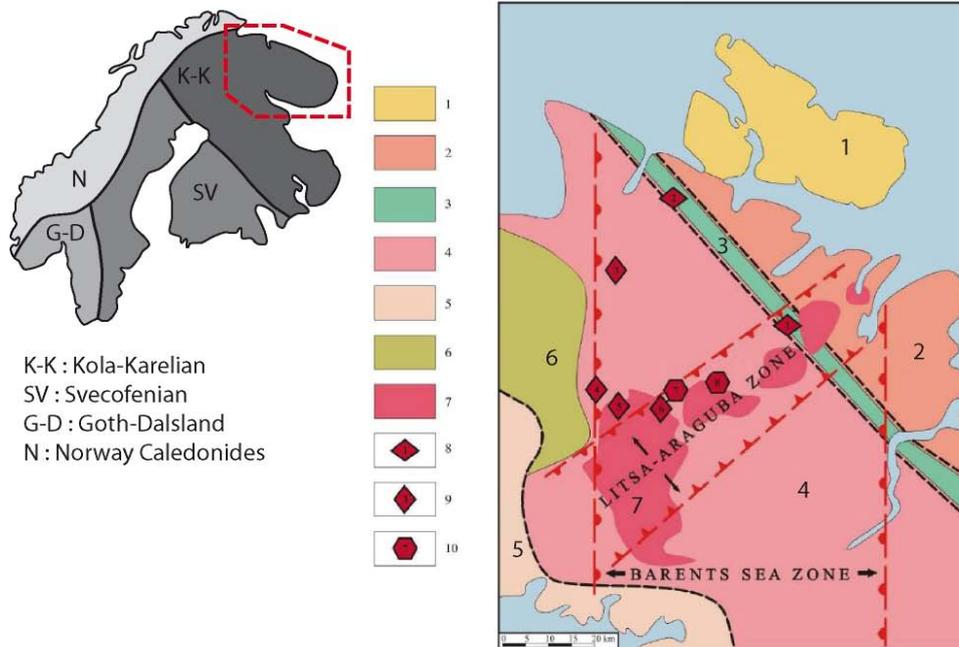
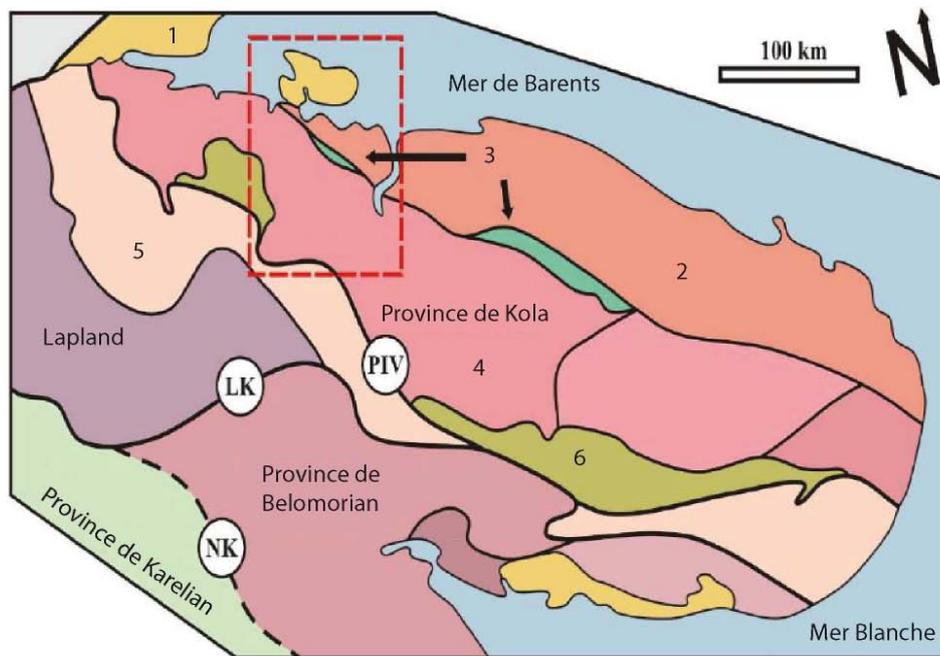


Fig. IV.40 : Localisation géographique et litho-tectonique du district de Litsa (carte modifiée de Shcheglov, t al. 1993, Balagansky, et al., 2001, Glebovitdky, 2005 et Mikhailov et Afanasieva, 2007). 1 : sédiments mézoprotérozoïques ; 2 : bloc de Murmansk, orthogneiss et Tonalite Trondhjemite Granite (TTG) (2.5 à 3 Ga) ; 3 : ceinture de roches vertes Voron'ya-Kolomozero, formation volcanosédimentaire (2.9 à 2.6 ga) ; 4 : bloc Central Kola, paragneiss, schiste et TTG (2.9 à 2.8 Ga) ; 5 : bloc d'Inari, gneiss granitique, gneiss à biotite et migmatite (2.7 à 2.0 Ga) ; 6 : zone de pechenga, formation magmato-volcanique de rifting (2.5 à 1.7 Ga) ; 7 : complexe granitoïdique de Litsa-Araguba (1.76 Ga) ; 8 à 10 : minéralisation d'oxydes d'uranium, 8 : Archéen (2.75 à 2.65 Ga) ; 9 : Protérozoïque (2.2 à 2.1 Ga) (Namvara=4, Cheptjavr=5) ; 10 : Paléozoïque (400 à 300 Ma).

2.b.4. Gisement de Rössing (Namibie)

Le gisement d'uranium de Rössing en Namibie est un gisement de classe mondiale de type magmatique (Berning et al., 1976, Cuney, 1982).

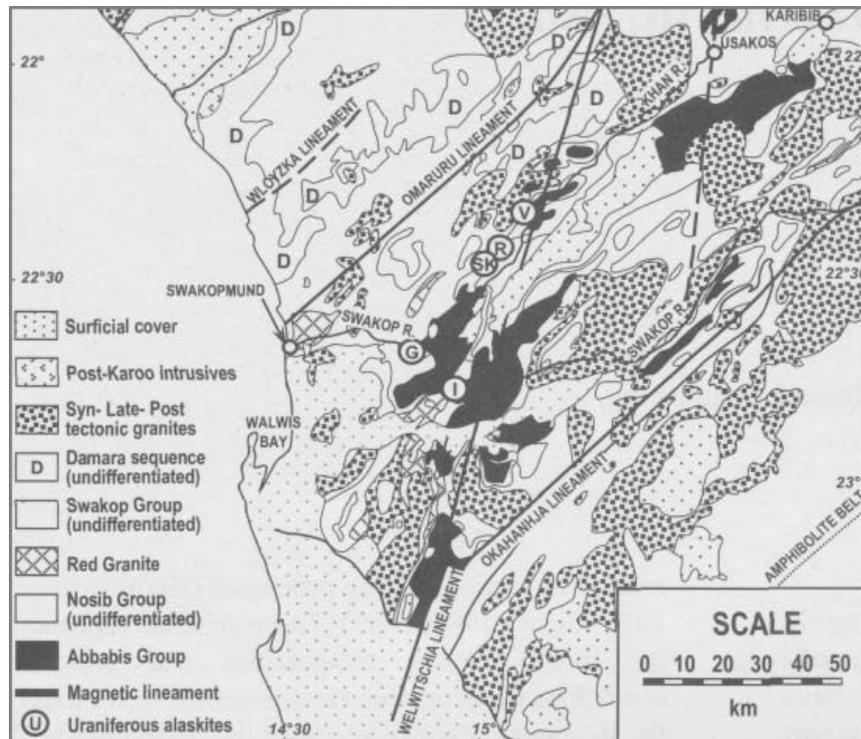


Fig. IV.41 : Carte géologique de la partie sud de la ceinture orogénique du Damara avec localisation des principaux dépôts d'uranium associés aux alaskites : (V) Valencia, (R) Rössing, (SK) SK, (G) Goanikontes, (I) Ida (d'après Jacob et al. 1986).

La ceinture orogénique du Damara résulte de la triple collision entre le craton de Kalahari (au Sud), le craton du Congo (au nord) et le craton de São Francisco à l'Ouest (Cuney et Kyser, 2008). La partie centrale est composée de roches métamorphisées de la séquence de Damara (Fig. IV.41) reposant en discordance sur des gneiss mésoprotérozoïques et le complexe volcanosédimentaire d'Abbabis. Le gradient de métamorphisme permet de différencier quatre domaines structuraux dans la ceinture orogénique du Damara : i) une plateforme de faible métamorphisme au Nord, ii) une zone de transition dont le gradient de métamorphisme augmente vers le Sud, iii) une zone centrale de haut degré de métamorphisme de 160 km de large, iv) une zone Sud dans laquelle le degré de métamorphisme diminue vers le Sud. La zone centrale est caractérisée par le développement de dômes d'élongation NE-SW d'échelle kilométrique.

Les alaskites minéralisées en uranium du gisement de Rössing sont localisées dans la partie centrale, hautement métamorphisée et partiellement migmatisée de cette ceinture Panafricaine du Damara. Les filons d'alaskite sont distribués dans toute la formation des métasédiments du Damara, mais ne sont pas tous uranifères. Les alaskites uranifères du gisement de Rössing tendent à être parallèles à la foliation principale de la roche métamorphique hôte. Les compositions des dykes d'alaskites sont variables. Les alaskites minéralisées sont parfois enrichies localement en biotite et correspondent aux dernières intrusions. Les minéralisations d'uranium ne s'observent que dans les alaskites et se localisent préférentiellement sur les bords des filons. Les feldspaths potassiques sont généralement prédominants, mais certaines zones sont plus riches en plagioclases.

Un seul échantillon (93-94) a fait l'objet d'analyses des terres rares contenues dans les uraninites par LA-ICP-MS. Malheureusement cet échantillon récolté dans la base d'échantillon d'AREVA n'a pas pu faire l'objet d'analyse géochimique en roche totale. Les échantillons utilisés pour l'analyse en roche totale proviennent toutefois du même secteur d'étude.

2.b.5. Le dôme d'Ida (Namibie)

Le dôme d'Ida est composé de roches métasédimentaires recoupées par d'importantes intrusions granitiques. Il est situé à une trentaine de kilomètres au sud de la mine d'uranium de classe mondiale de Rössing (Fig. IV.41). Les intrusions granitiques du dôme d'Ida se manifestent sous forme de dykes ou laccolithes souvent de puissance hectométriques dont certains sont minéralisés en U (Kinnaird et Nex., 2009). Les minéralisations d'uranium de la région sont contenues dans des lentilles métriques de granite à quartz fumés disséminés dans des masses de granitoïdes les plus souvent stériles. Le potentiel uranifère de ce dôme a été prospecté par plusieurs opérateurs miniers et plusieurs prospects y ont été découverts. Les projets les plus avancés sont ceux de Hollands Dome et Garnet Valley qui sont en phase d'étude de faisabilité par la compagnie Swakop Uranium.

La caractérisation des échantillons a été réalisée dans le cadre de la thèse de Toe, 2012. Un seul échantillon (41A) a fait l'objet d'analyse des terres rares contenues dans les uraninites par LA-ICP-MS. Cet échantillon a également été analysé en roche totale.

2.c. Etude géochimique

Trois types de diagrammes sont utilisés pour discriminer les différents types de magmas. Les diagrammes A/CNK-A/NK (ou index de Shand), A-B, et Q-P.

2.c.1. Diagramme A/CNK vs A/NK.

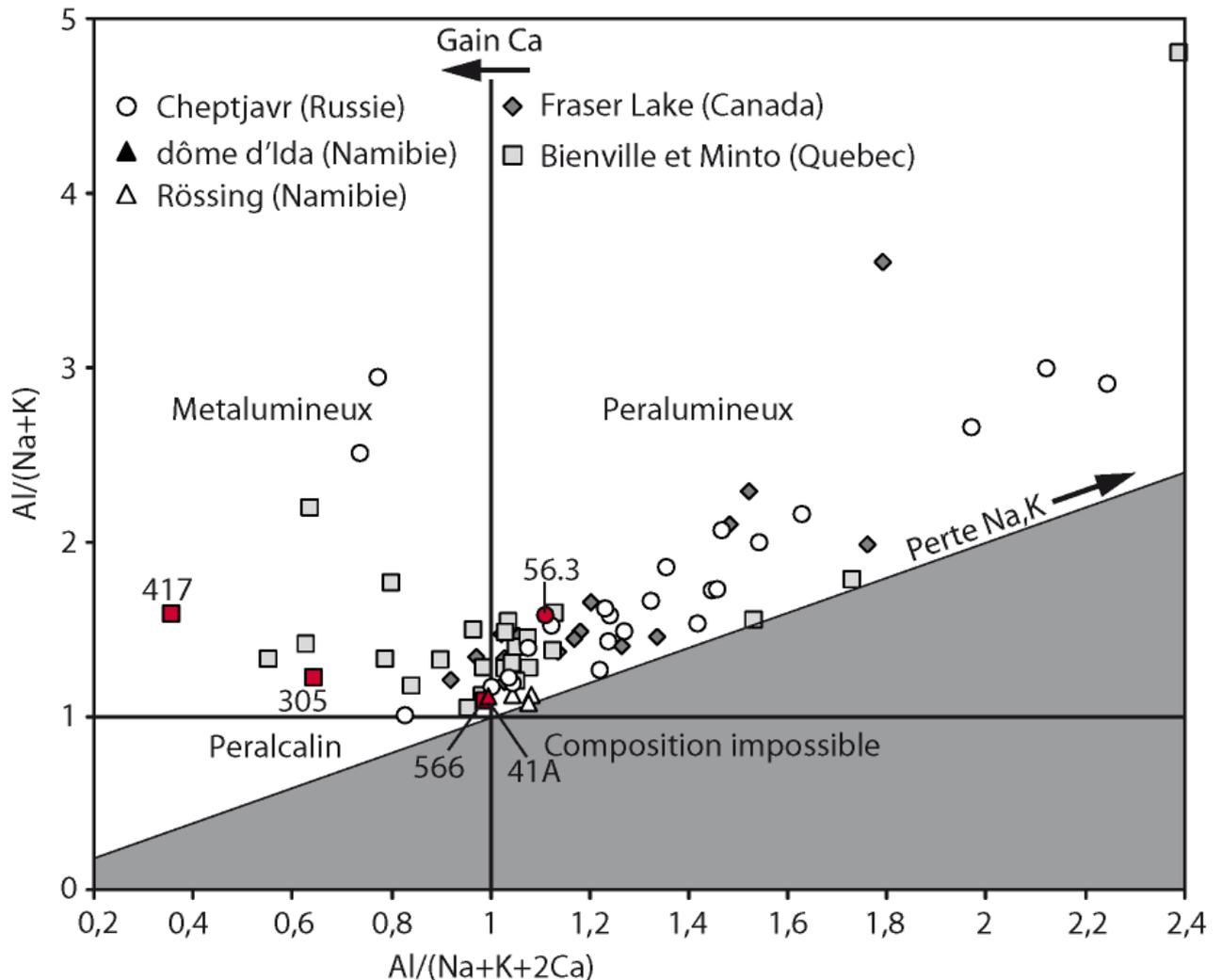


Fig. IV.42 : Diagramme A/CNK-A/NK (Shand, 1947) permettant de distinguer les lignées magmatiques peralumineuses, métalumineuses et peralcalines. Les points rouges représentent les échantillons faisant l'objet d'analyse ponctuelle des terres rares par LA-ICP-MS sur les oxydes d'uranium.

L'ensemble des échantillons des cinq minéralisations uranifères concernées se situe dans les domaines peralumineux et métalumineux. Les échantillons peralumineux sont clairement d'origine crustale. Les échantillons en provenance de Chptjavr (Russie), de Rössing et Ida (Namibie) et de Fraser Lake (Canada), sont presque tous situés dans le domaine peralumineux. Ce sont essentiellement les échantillons de Bienville et Minto (Québec) qui semblent plus dispersés dans le domaine métalumineux. Cependant, la néoformation de phases minérales riches en calcium par interaction avec un encaissant riche en calcium peut influencer sur la signature chimique de ces granites de manière significative comme cela a été montré pour certaines alaskites de Rössing (Cuney et Kyser, 2008). C'est le cas pour de nombreux échantillons analysés du nord Québec. La présence de minéraux tels que des allanites et d'épidotes secondaires (échantillons 565 et 555, 305, 563 par exemple) peut conduire à de telles signatures. Par ailleurs, l'échantillon 417 en rouge sur la Fig. IV.42 présente la particularité d'être très riche en cristaux d'apatite (qui constituent une phase majeure dans ce cas), minéral calcique non alumineux qui force la signature du granitoïde vers le domaine métalumineux. À part ces quelques exemples, l'ensemble des échantillons du nord Québec se trouve également dans le domaine peralumineux, dont l'origine est donc liée à des processus de fusion de matériaux crustaux.

Malgré l'enrichissement en éléments incompatibles tels que Zr, Th et ETR visibles dans plusieurs des échantillons étudiés de certaines occurrences, on peut noter l'absence de signature de magmatisme peralcalin, propice à l'enrichissement en ces éléments des magmas les plus différenciés. Ces concentrations élevées en éléments incompatibles sont attribués à des phénomènes d'accumulation locale de minéraux accessoires peu solubles dans les magmas peralumineux et de basse température.

2.c.2. Diagramme A-B

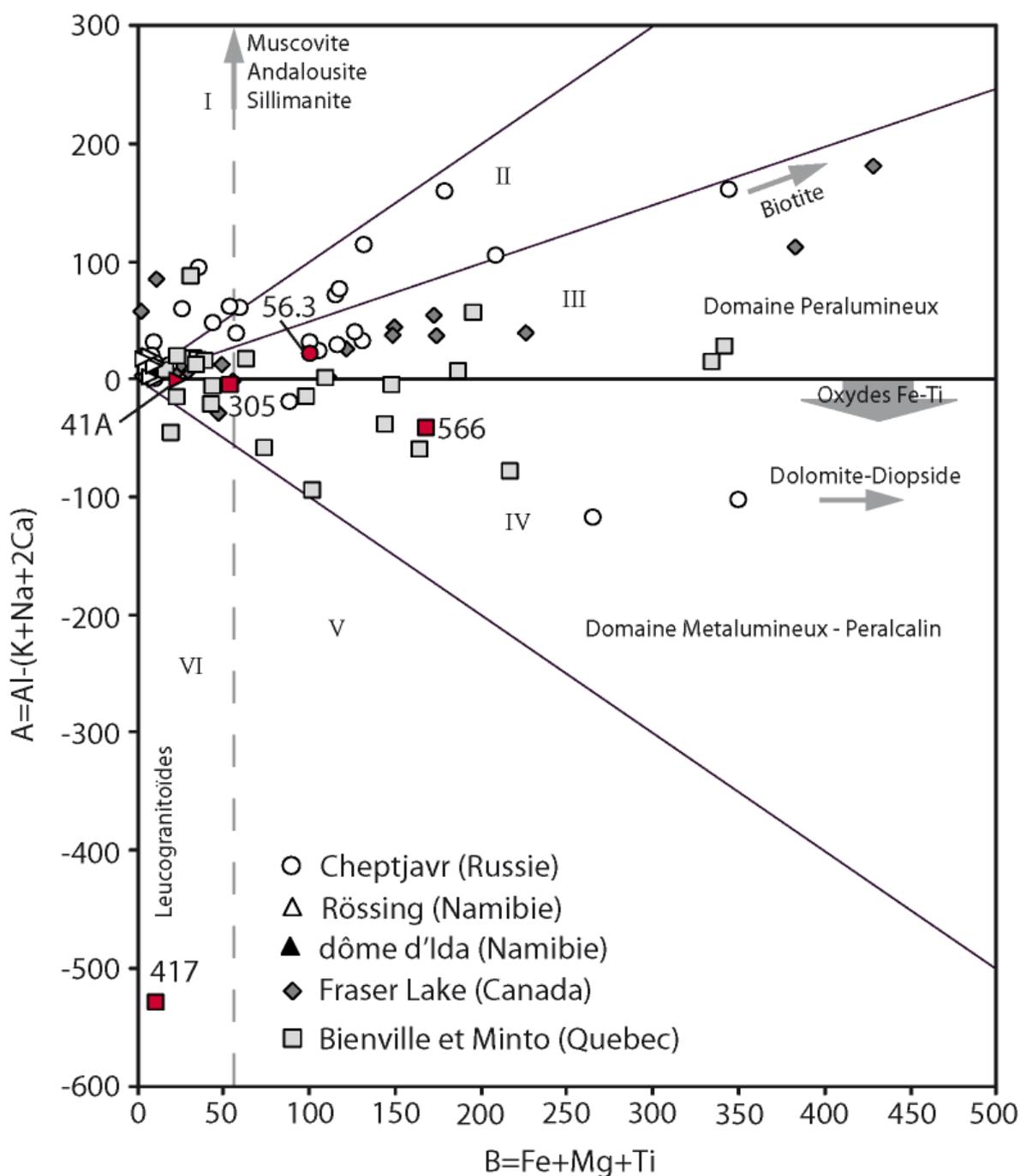


Fig. IV.43 : Diagramme chimico-minéralogique A-B montrant les variations de peraluminosité (index A) en fonction du fractionnement (index B). (Diagramme de Debon et Lefort, 1988). Les points rouges représentent les échantillons dans lesquels les oxydes d'uranium ont fait l'objet d'une analyse ponctuelle par LA-ICP-MS

Sur un diagramme montrant l'évolution de l'index de paraluminosité (A) en fonction de l'index de coloration ou de fractionnement (B) (Fig. IV.43), les gisements des différentes localités minéralisées présentent des tendances différentes.

Les échantillons de Cheptjavr (Russie) montrent de fortes variations de la valeur de ces paramètres, entre -117 et 160 pour l'index d'aluminosité A, et entre 0 et 350 pour l'index de coloration B. Les échantillons se répartissent majoritairement dans les domaines I, II, III (c'est-à-dire dans le domaine peralumineux). La présence de quelques échantillons dans le domaine métalumineux peut s'expliquer par la présence de néoformation de minéraux calciques.

Les échantillons de Fraser Lake (Canada) varient beaucoup pour l'index B (entre 0 et environ 400) et beaucoup moins pour l'index A (entre 0 et 100 pour tous les échantillons sauf un seul situé à environ 180). Cette série d'échantillons est donc marquée par un enrichissement en biotite, qui est caractérisé par l'augmentation du paramètre B et une faible présence de muscovite (caractérisée par un index A peu élevé).

Les échantillons de Rössing et du dôme d'Ida (Namibie) sont restreints à de faibles valeurs des index A (entre 50 et 100 environ) et B (entre 0 et 25). Ils semblent donc peu enrichis aussi bien en biotite qu'en muscovite.

En revanche les échantillons de Bienville et Minto (Québec) semblent plus dispersés. La majorité des échantillons sont regroupés dans les domaines III et IV, avec quelques échantillons dans les domaines I, II et VI. Les valeurs négatives de l'index A peuvent être expliquées par la présence de minéraux calciques dans certains échantillons. L'exemple le plus marquant s'observe pour l'échantillon 417 où la présence d'apatite contraint l'index de paraluminosité à des valeurs extrêmement négatives (environ -530). La présence d'épidote, d'allanite ou d'autres minéraux calciques peut expliquer les valeurs négatives de l'index A pour les quelques échantillons situés dans le domaine métalumineux-peralcalin. Cet effet a déjà été mis en évidence sur le diagramme de Sand. Hormis ces quelques échantillons dont l'index A est forcé par la présence significative de minéraux calciques, l'ensemble des échantillons se situe dans le domaine peralumineux tout comme pour les échantillons de Namibie, de Russie ou du Canada. Les valeurs élevées du paramètre B pour certains échantillons s'expliquent par la présence d'accumulations locales de minéraux restitiques tels que la biotite, ou des oxydes de fer.

Les échantillons du Nord Québec se répartissent essentiellement selon l'index B c'est-à-dire, par un enrichissement en biotite, tout comme la série de Fraser Lake qui est clairement enrichie en biotite et minéraux porteurs de fer (augmentation de l'index B sans l'index A).

2.c.3. Diagramme Q-P

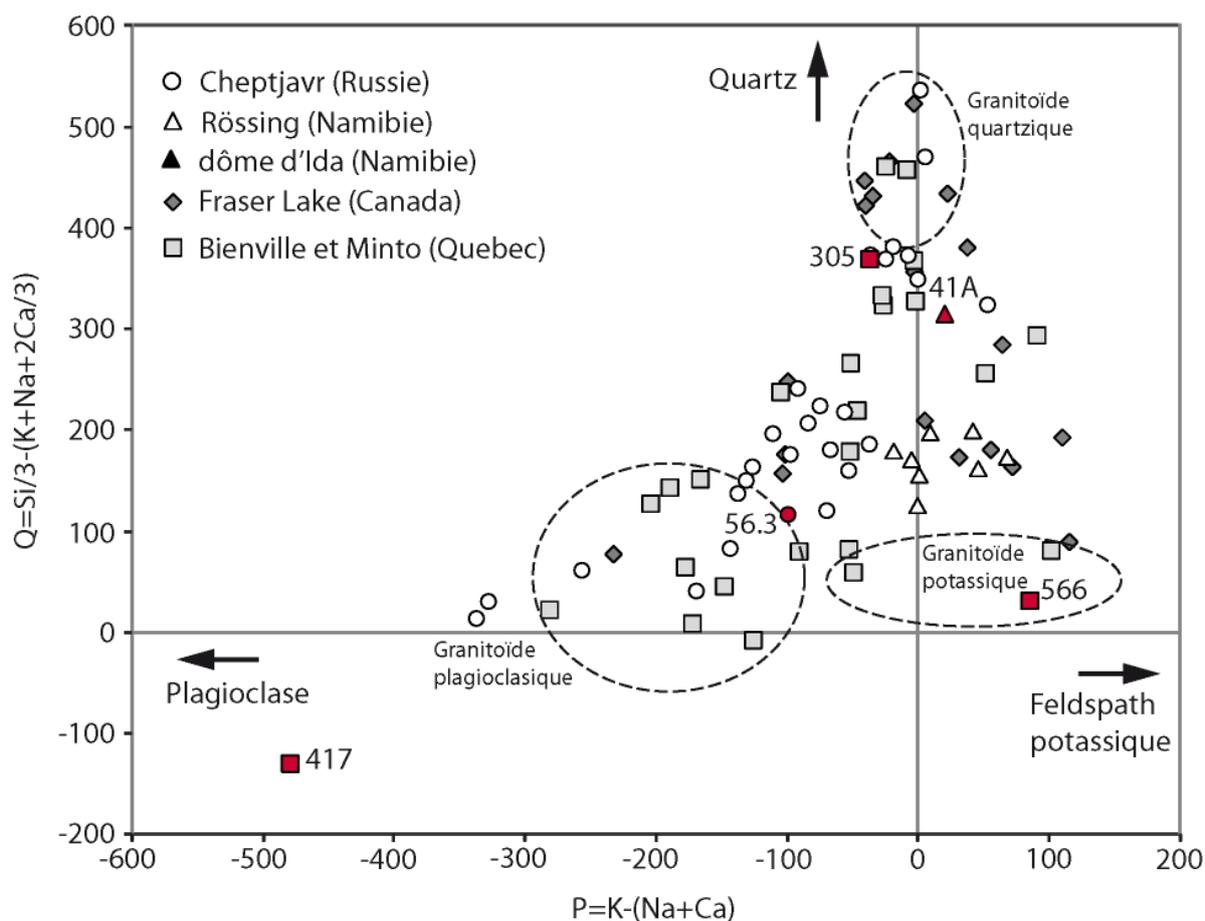


Fig. IV.44 : Diagramme minéralogique Q-P montrant les principaux faciès d'après leur teneur en quartz (index Q), en plagioclases (index P dans le sens négatif) et en feldspaths potassiques (index P dans le sens positif) (diagramme de Debon et Lefort, 1988). Les points rouges représentent les échantillons dont les oxydes d'uranium ont fait l'objet d'analyses ponctuelles par LA-ICP-MS

Le diagramme Q-P fait ressortir les principaux faciès d'après leur teneur en quartz, plagioclases et feldspaths potassiques (Fig. IV.44).

L'échantillon 417 provenant de Bienville (Québec) possède un index P très négatif (environ -500) du fait de la présence d'apatite (minéral calcique) en grande quantité. Hormis cet échantillon, tous les autres présentent environ la même répartition.

Pour la série d'échantillons de Cheptjavr (Russie), la teneur en quartz (index Q) peut atteindre des valeurs très élevées. L'index P évolue vers le coté positif en même temps que l'augmentation de l'indice Q, montrant un enrichissement en minéraux potassiques, à savoir la muscovite dans cet exemple.

Les séries d'échantillons de Frazer Lake et de Bienville et Minto se répartissent entre les trois pôles riches respectivement en minéraux potassiques, en minéraux plagioclassiques et en quartz, sans montrer de tendance particulière.

Les échantillons de Namibie se répartissent au milieu des trois pôles.

Ces roches d'origine anatectiques montrent donc de grandes variations des proportions des phases majeures qui les constituent sans apparition d'une tendance de différenciation magmatique bien définie. De telles variations sont typiques des pegmatoïdes des domaines anatectiques et ont été attribuées aux variations de la nature des protolithes soumis à la fusion partielle et à l'accumulation locale de certaines phases restitiques (Cunet et Kyser, 2008).

2.d. Ages des formations

Des âges ont été obtenus par différentes techniques de datation absolue en fonction des différentes localités (cf. chapitre 2).

2.d.1. Bienville et Minto (Québec)

Les teneurs en U-Th-Pb des plages les plus saines de cristaux d'uraninite ont été obtenues par analyse à la microsonde électronique. Les âges chimiques ont été calculés en utilisant l'équation de Bowles (1990), modifiée par Kister (2003), telle que décrite dans le chapitre 2.

Trois échantillons porteurs d'uraninites et de compositions différentes ont été datés. Il s'agit des échantillons 305, granitoïde riche en quartz, 418 granitoïde plagioclasique et 566, granitoïde potassique.

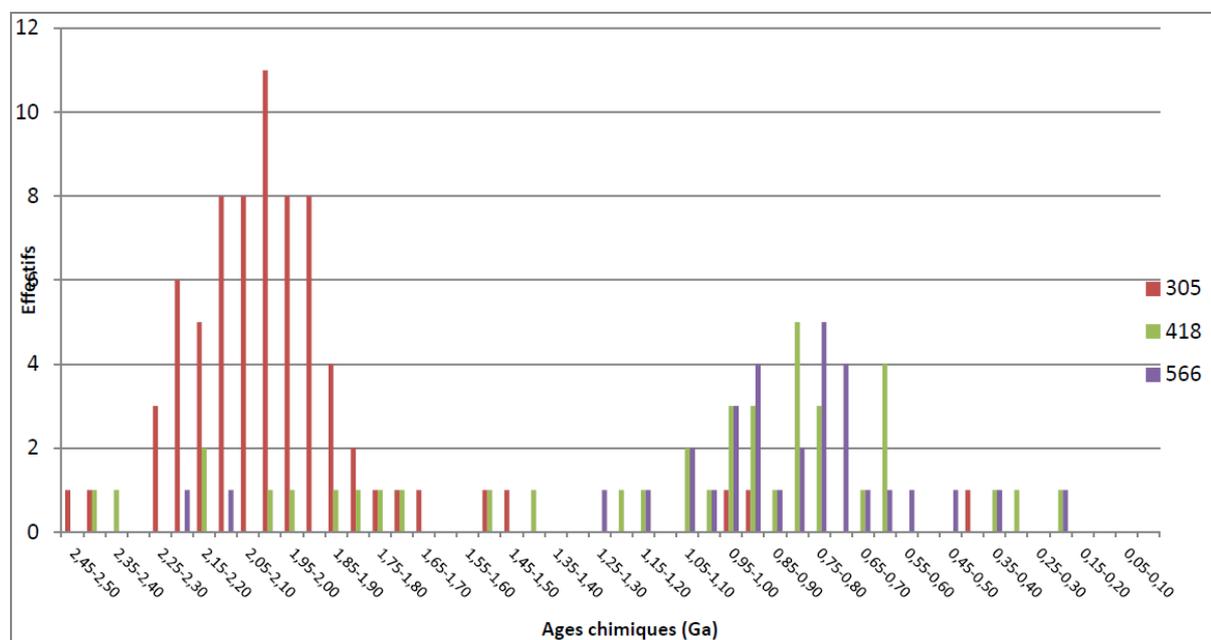


Fig. IV.45 : Histogramme des âges chimiques obtenus sur des uraninites.

Deux groupes d'âges sont obtenus sur les cristaux d'uraninite (Fig. IV.45). : i) entre 2,25 et 1,6 Ga, avec quelques âges à 2,5 - 2,35 Ga (limite Archéen / Paléoprotérozoïque) ; et entre 1,15 et 0,55 Ga (Mésoproterozoïque à Néo-Protérozoïque) obtenus sur des cristaux plus altérés.

Dans le cas des uraninites jeunes (1,15 à 0,55 Ga), le lessivage du plomb radiogénique a probablement rajeuni les âges de ces minéraux. Cependant, ces uraninites ont cristallisé dans un magma anatectique lié à l'orogène kénoréenne dont l'âge est fixé par celui des monazites et compris entre 2.5 à 2.7 Ga (Drouet, 2012). Ces âges jeunes correspondent donc à des perturbations hydrothermales tardives, ou une simple diffusion du plomb radiogénique.

Des analyses isotopiques U-Pb par sonde ionique ont pu être réalisées sur l'échantillon 305, selon le protocole décrit dans le chapitre 2 (Fig. IV.46). Certains points sont concordants et la discordia qui passe par ces points a un MSWD de 7,1. Les âges obtenus sont de 2541 ± 35 Ma pour l'intercept supérieur et proche de 0 pour l'intercept inférieur. Cet âge à 2.5 Ga est voisin des âges chimiques les plus anciens compris entre 2.5 et 2.35 Ga.

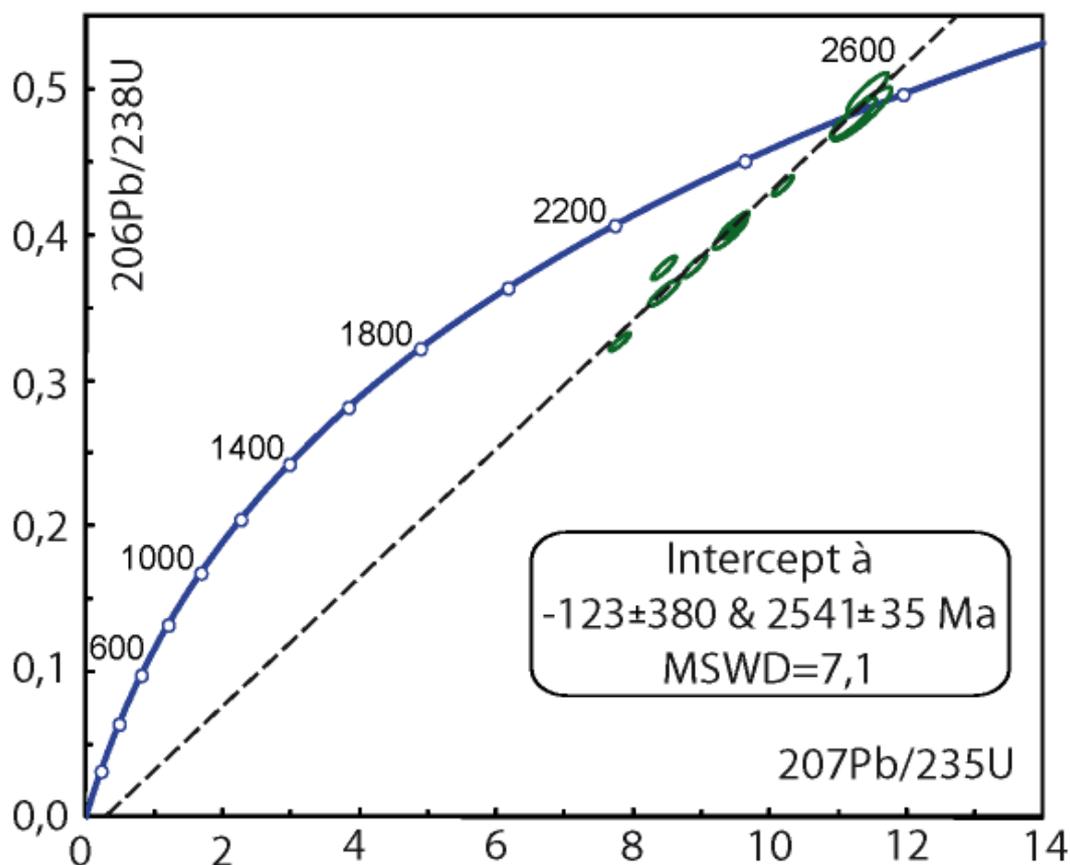


Fig. IV.46 : Diagramme Concordia avec les données isotopiques obtenues sur l'uraninite de l'échantillon 305.

2.d.2. Fraser Lake (Canada)

Seules les uraninites de l'échantillon 09-50-233, en provenance de Frazer Lake (Canada), ont été analysées en isotopie U-Pb par SIMS, selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

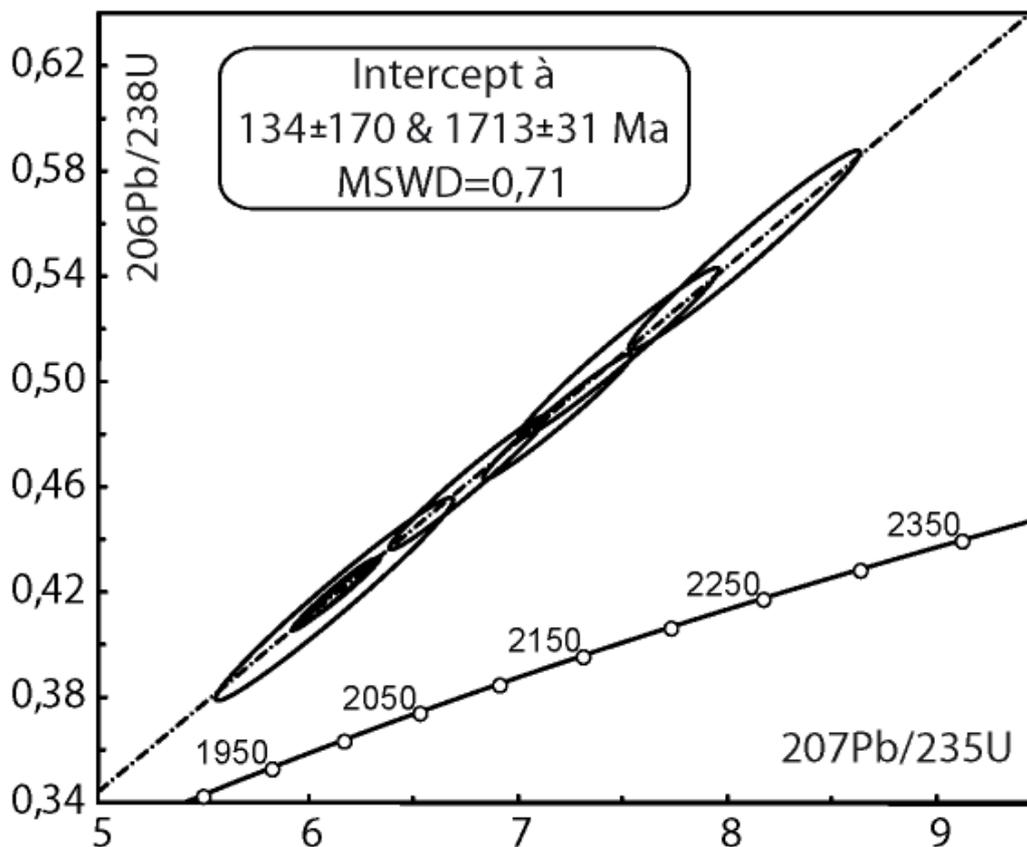


Fig. IV.47 : Diagramme Concordia représentant les données isotopique obtenues sur une uraninite de l'échantillon 09-50-233 de Frazer Lake.

Les âges obtenus par discordia sur cet échantillon sont de 1713 ± 32 Ma pour l'intercept supérieur et proche de 0 pour l'intercept inférieur (Fig. IV.47). L'ensemble des points d'analyses se localisent au dessus de la discordia. Ce qui suggère que les zones analysées possèdent un excès de plomb radiogénique. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène : i) les différentes altérations ont pu déplacer le plomb et le concentrer dans certaines zones, ii) la présence de micro inclusions de minéraux à forte teneur en plomb comme les galènes peut également expliquer cette augmentation. Cependant les points restent assez bien corrélés sur la discordia ($\text{MSWD} = 3.5$).

2.d.3. Cheptjavr (Russie)

Les âges ont été obtenus sur des uraninites provenant des occurrences de Cheptjavr et de Namvara par sonde ionique CAMECA IMS-3F (CRPG-CNRS, Nancy, France).

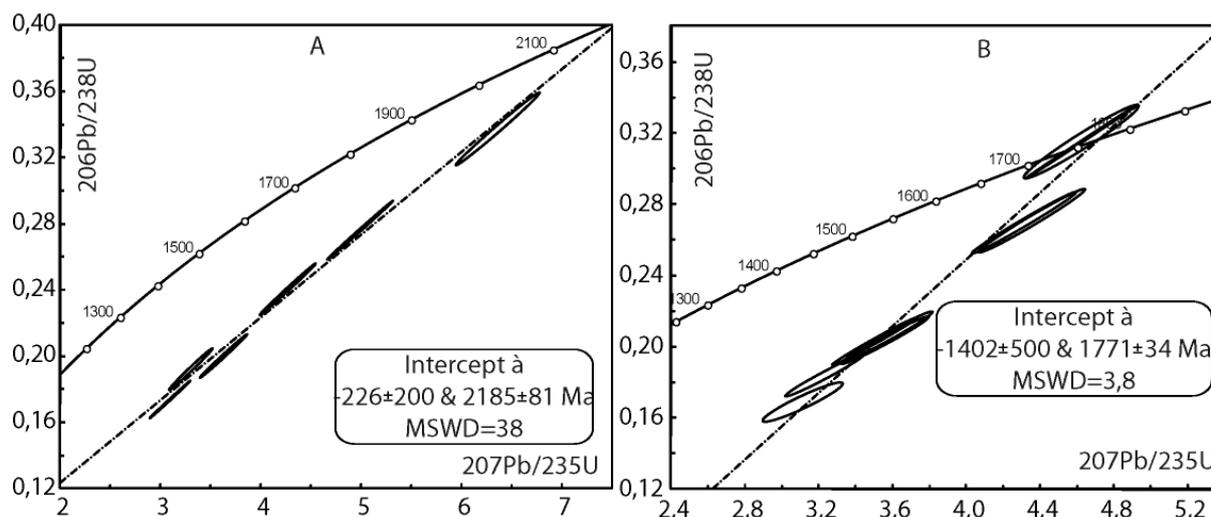


Fig. IV.48 : Datation sur uraninite de Namara (A) et Cheptjavr (B) (Serov 2011)

Pour l'uraninite de Namvara l'âge obtenu est de 2185 ± 81 Ma en accord avec l'âge supposé paléoprotérozoïque (Serov, 2011). En revanche l'âge obtenu sur l'uraninite de Cheptjavr est de 1771 ± 34 Ma. L'imprécision de l'intercept inférieur et la non colinéarité des analyses sur la discordia montrent que l'échantillon a probablement subi des altérations complexes qui ont produit une ou plusieurs remobilisations du plomb. Cet âge n'est donc probablement pas l'âge de cristallisation du minéral.

2.d.4. Rössing (Namibie)

Aucune datation n'a été effectuée sur les gisements de Rössing jusqu'à aujourd'hui. Cependant des datations U-Pb ont été réalisées sur des zircons et des uraninites provenant des occurrences de Goanikontes localisées dans le même domaine (Fig. IV.41). Ces âges sont de 508 ± 2 Ma pour ceux obtenus sur zircons et de 509 ± 1 Ma pour ceux obtenus sur uraninite (Briqueu et al. 1980).

2.d.5. Dôme d'Ida (Namibie)

L'âge obtenu par intercept supérieur sur une uraninite en provenance du dôme d'Ida est de 510 ± 25 Ma pour l'intercept supérieur (Fig. IV.49). Les points d'analyses sont presque concordants et le coefficient de corrélation MSWD est faible. De plus cet âge correspond aux âges obtenus sur les autres minéralisations proches et de même contexte (Cf Rössing). L'âge obtenu peut donc être interprété comme l'âge de cristallisation du minéral.

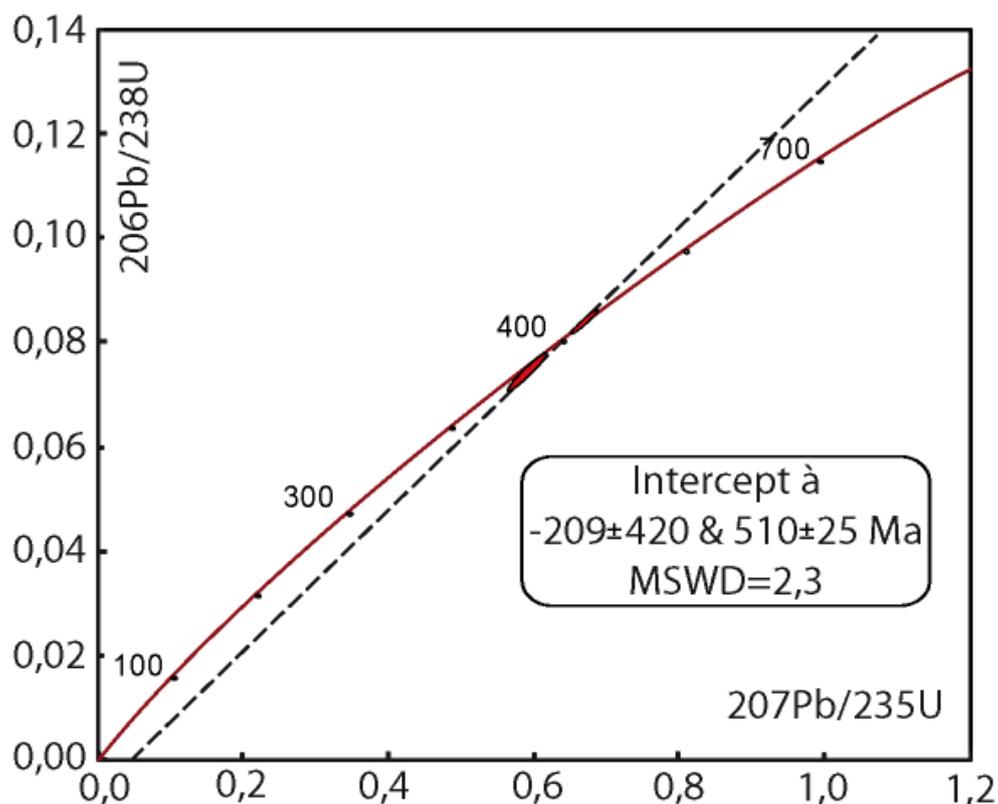


Fig. IV.49 : Diagramme Concordia réalisé sur une uraninite de l'échantillon d'Ida.

2.e. Concentration en ETR par LA-ICP-MS

Certaines uraninites ont été analysées par microsonde électronique pour les éléments majeurs et mineurs et par LA-ICP-MS pour la détermination des teneurs en éléments en traces et en particulier des ETR.

Les valeurs en uranium obtenues par analyse à la microsonde électronique ont servi de standard interne pour le calcul des concentrations en terres rares par LA-ICP-MS tel que décrit dans le chapitre 2. Les spectres de terres rares sont normalisés aux valeurs des chondrites C1 proposées par Even, (1978).

2.e.1. Cheptjavr (Russie)

Trois cratères d'ablation ont pu être réalisés sur une uraninite du gisement de Cheptjavr avec un diamètre de 60 µm. Les incertitudes pour les analyses de chaque cratère sont de l'ordre de 18 à 19 %, et la reproductibilité entre les analyses est de 25%. Les concentrations pour chaque cratère d'ablation sont reportées dans le Tableau IV.21.

(ppm)		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Cratère 1	M	52	768	199	1628	1480	62	2045	461	3221	635	1809	217	1231	139
	±	10	140	36	322	310	11	392	79	635	110	322	38	220	24
Cratère 2	M	99	1670	400	3333	2412	236	3075	608	3951	737	2011	224	1233	127
	±	19	311	73	668	492	42	597	108	801	133	370	40	228	23
Cratère 3	M	67	1166	282	2255	1969	161	2845	632	4455	879	2458	299	1618	174
	±	13	226	52	452	401	30	552	114	891	158	448	55	296	31

Tableau IV.21 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Cheptjavr (Russie) avec un diamètre d'ablation de 60 µm

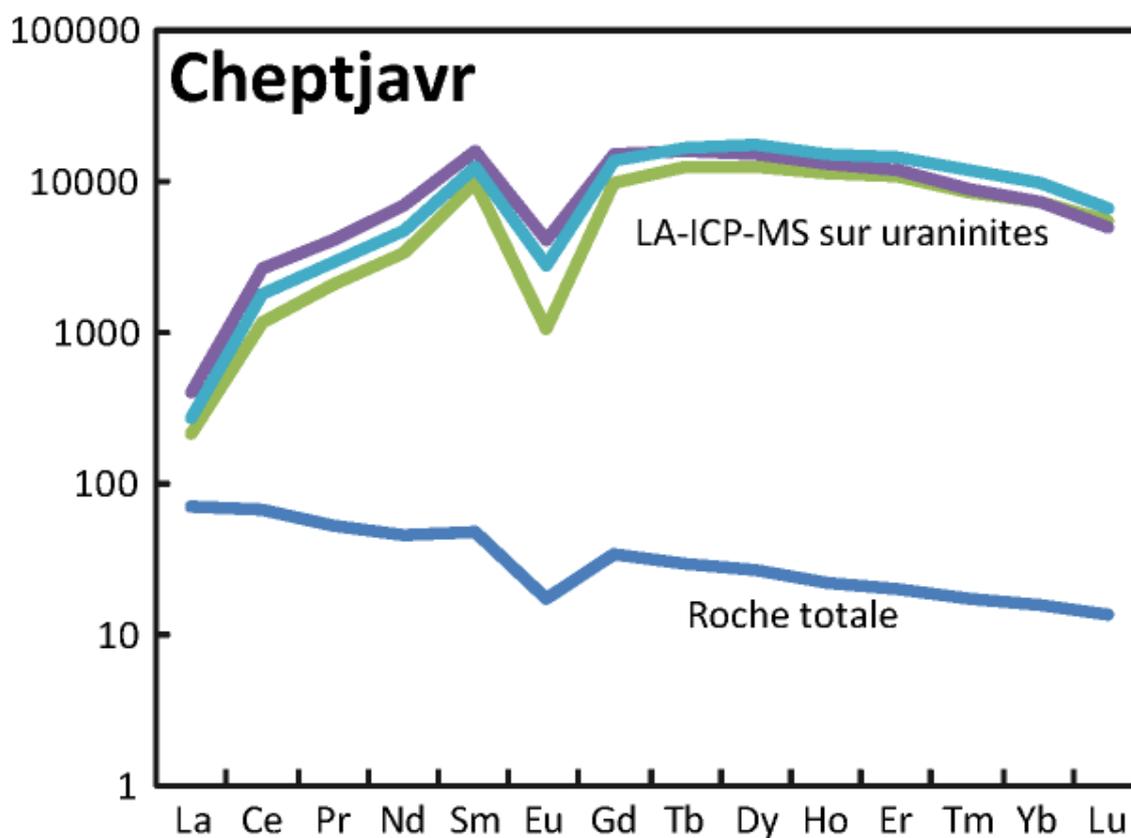


Fig. IV.50 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites paléoprotérozoïques de Cheptjavr (Russie), Le spectre ETR obtenu sur la roche totale à été représenté pour comparaison.

Les spectres de concentrations en terres rares normalisés aux chondrites apparaissent fortement enrichis en terres rares (10 fois les chondrites), ils sont appauvris en terres rares légères (La_n/Sm_n de 0,023) par rapport aux terres rares intermédiaires et aux terres rares lourdes (Fig. IV.50). Une forte anomalie négative en europium est observable (Eu/Eu^* d'environ 0,2). Aucune anomalie significative en cérium n'est observée. Le spectre des ETR de la roche totale n'est pas marqué par la signature ETR des uraninites du fait des faibles concentrations en uranium de la roche (957 ppm).

2.e.2. Fraser Lake (Canada)

Quatre analyses ont pu être réalisées sur un échantillon d'uraninite des pegmatoïdes de Fraser Lake (Canada) avec un diamètre d'ablation de 32 μm . Les incertitudes pour chaque analyse sont comprises entre 30 et 45 % et la reproductibilité entre les analyses est de 10 % en moyenne. Les concentrations obtenues pour chaque cratère d'ablation sont reportées dans le Tableau IV.22.

(ppm)		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Cratère 1	M	148	3740	688	5132	3074	32	3954	789	6025	1246	3507	418	2487	252
	±	41	1333	202	1497	836	11	1123	207	1562	343	896	112	742	65
Cratère 2	M	348	5518	868	6425	3343	26	4223	878	5975	1238	3495	428	2398	227
	±	112	1888	275	1817	1021	10	1385	278	1862	432	1061	125	850	74
Cratère 3	M	288	5915	855	5900	2926	25	3809	807	5802	1138	3401	392	2396	230
	±	79	1421	220	1391	721	8	996	187	1322	270	787	94	595	52
Cratère 4	M	279	5022	911	6680	3832	27	4385	909	6699	1294	3753	449	2507	246
	±	127	2363	393	3081	1695	14	1939	403	3068	561	1646	197	1095	111

Tableau IV.22 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Fraser Lake (Canada) avec un diamètre d'ablation de 32 μm .

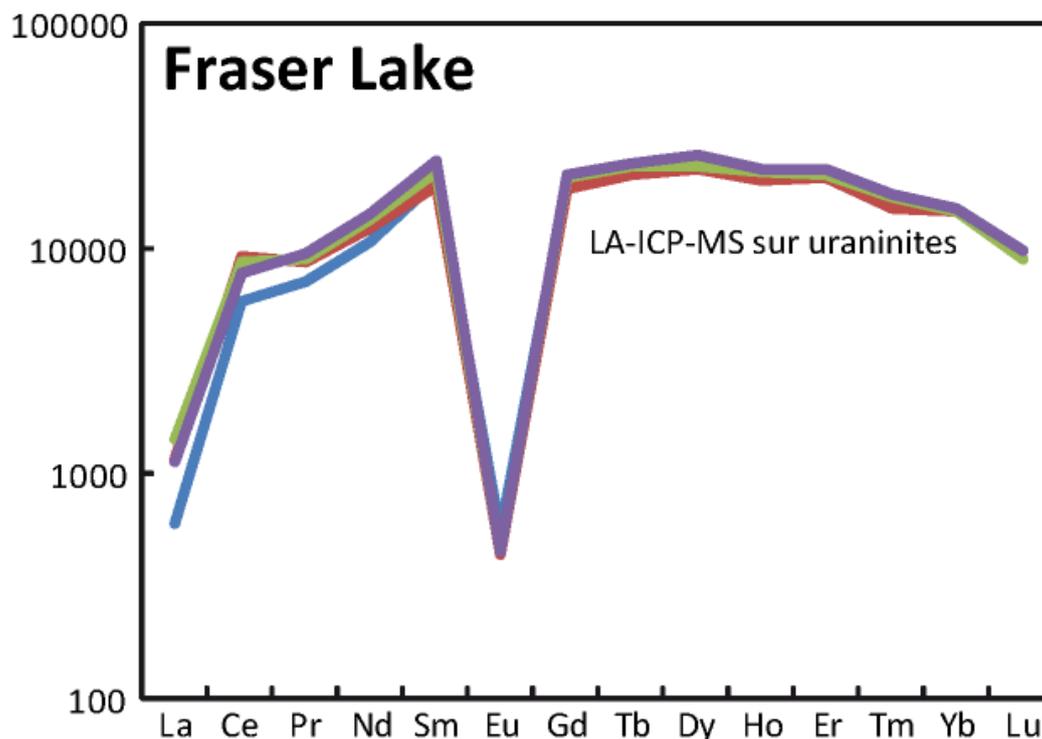


Fig. IV.51 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites paléoprotérozoïques de Fraser Lake (Canada).

Les spectres de concentration en terres rares normalisés aux chondrites pour cet échantillon d'uraninite du Canada (Fig. IV.51) présentent des spectres ETR semblables à l'occurrence précédente avec un enrichissement global en ETR un peu plus élevé et une anomalie négative en Eu plus marquée (Eu/Eu^* d'environ 0,02). Une faible anomalie positive en cérium est observable.

2.e.3. Bienville et Minto (Quebec)

Des uraninites de quatre échantillons ont pu être analysées par LA-ICP-MS pour leurs contenus en terres rares. 10 analyses ont été réalisées sur les uraninites de l'échantillon 417, 6 sur l'échantillon 418, 5 sur l'échantillon 566 et 16 sur l'échantillon 305 (Le nombre de cratères d'ablations réalisés par échantillon dépend de la taille des plages disponibles). Les incertitudes varient entre 24 et 70 %, et dépendent des diamètres utilisés (entre 24 et 60 μm). Les reproductibilités sont de 34 % pour l'échantillon 417, 25 % pour l'échantillon 418, 16% pour l'échantillon 566 et entre 28 et 37 % pour l'échantillon 305. Les concentrations obtenues pour chaque cratère ont été reportées dans le Tableau IV.23.

(ppm)	417										418										566																					
	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Cratère 4	Cratère 5	Cratère 6	Cratère 7	Cratère 8	Cratère 9	Cratère 10	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Cratère 4	Cratère 5	Cratère 6	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Cratère 4	Cratère 5	Cratère 6	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Cratère 4	Cratère 5															
La	444	129	704	181	1379	476	675	238	2217	1082	755	528	806	526	743	486	895	400	581	194	698	258	797	271	706	266	577	218	549	171	577	256										
Ce	5041	1458	6565	1581	17231	3815	12013	3142	8204	2612	14214	4957	13547	9505	68305	22848	7856	3847	6381	3630	8283	5227	9687	4081	6896	2300	8169	3154	11328	3840	11328	3840	11328	3840	9073	3326	8526	2703	9630	4161		
Pr	658	187	644	158	1051	243	982	328	1199	374	1612	823	657	363	823	557	1097	450	840	317	968	396	1976	687	1797	709	1566	557	1435	454	1689	740	12964	4639	12267	4976	10588	4099	9708	3226	11724	5264
Nd	4678	1408	4321	1117	6812	1636	6363	1700	7895	2532	7391	2724	8527	2785	10254	3756	4938	2536	4701	2616	5583	3757	7396	2930	6053	2301	6890	3004	12964	4639	12267	4976	10588	4099	9708	3226	11724	5264				
Sm	2968	919	2713	711	4082	1034	3875	1070	4949	1580	4717	1601	5311	1718	1802	1802	3549	1806	3571	1961	3726	2457	4270	1581	4330	1833	6067	2205	6396	2687	6147	2334	5130	1655	6143	2752	6143	2752				
Eu	111	33	116	29	142	34	148	41	209	69	196	66	207	66	184	94	153	110	221	74	190	93	203	108	179	115	185	68	172	89	227	89	273	82	353	157	353	157				
Gd	4025	1242	3704	962	5356	1328	5148	1434	6916	2280	6670	2250	7606	2698	6268	3192	5224	3770	6128	2069	5626	2937	5910	3363	5584	3785	5995	2252	5508	1955	6455	2772	6278	2240	7144	2879	7228	2784	5648	1885	6844	2982
Tb	888	261	839	200	1184	268	1122	295	1599	505	1600	521	1700	540	1392	681	1151	838	1343	443	1517	769	1579	872	1497	981	1515	550	1391	493	1737	733	1152	388	1472	587	1665	604	1180	353	1378	594
Dy	6338	1973	5988	1464	8493	2089	8147	2300	11463	3643	11608	3869	12082	3756	10191	5290	8360	6053	9482	3015	12517	6230	12265	6906	11986	7767	11618	4346	10434	3782	13538	5706	6968	2376	9562	3967	12059	4364	7895	2558	9000	3868
Ho	1252	369	1185	283	1657	381	1596	411	2244	672	2353	768	2388	767	1883	885	1600	1190	1808	557	2704	1335	2623	1447	2559	1625	2423	867	2156	752	2849	1194	1276	418	1791	753	2377	893	1554	491	1728	746
Er	3449	1076	3325	856	4540	1145	4432	1150	6172	1976	6581	2306	6613	2186	5287	2670	4407	3242	5146	1741	8247	4275	7735	4343	7746	5099	7281	2679	8548	3621	3674	1274	5028	2190	7043	2752	4613	1473	4879	2122		
Tm	404	131	378	94	526	129	508	139	700	215	762	262	747	244	641	316	504	357	639	206	1119	576	981	565	1051	691	950	356	786	282	1077	458	532	176	637	265	948	367	649	201	715	290
Yb	2338	747	2276	576	3046	732	3070	818	4158	1304	4507	1529	4215	1374	3717	1929	2843	2062	3774	1171	7748	3870	6469	3767	7245	4727	6478	2656	5035	1899	6915	3124	3633	1227	4009	1669	5550	2151	4144	1343	4465	1931
Lu	225	67	219	55	290	67	282	74	395	215	468	156	411	126	371	185	279	199	385	114	850	419	706	384	821	533	725	256	551	184	720	299	419	136	431	162	596	218	424	133	482	192

(ppm)	305										Cratère 16																						
	Cratère 1	Cratère 2	Cratère 3	Cratère 4	Cratère 5	Cratère 6	Cratère 7	Cratère 8	Cratère 9	Cratère 10	Cratère 11	Cratère 12	Cratère 13	Cratère 14	Cratère 15	Cratère 16																	
La	1897	819	2134	1095	3262	1225	2756	1514	704	181	949	222	1148	329	578	205	1379	476	675	238	2217	1082	755	528	3266	1461	3008	1605	2641	1442	6741	3004	
Ce	15282	6635	14220	6956	19275	6455	14325	5910	6565	1581	17231	3815	12013	3142	8204	2612	14214	4997	10249	3622	36705	17597	13547	9505	17713	7970	22360	11539	20938	11307	32447	13762	
Pr	1380	587	1833	918	3619	1192	2653	1018	644	158	1051	243	982	328	1199	374	1612	823	391	1199	374	1612	823	963	690	2883	1274	3386	1795	3018	1674	5330	2350
Nd	7406	3226	9705	5039	22136	7680	16894	6519	4321	1117	6812	1636	6363	1700	7895	2532	7391	2724	8527	2785	9019	4660	6550	4723	16103	7456	19770	10452	17816	10258	25897	10536	
Sm	2892	1299	3228	1555	6732	2343	5367	2073	2713	711	4082	1034	3875	1070	4949	1580	4717	1601	5311	1718	4965	2536	3988	2775	6002	2798	7352	3942	6381	3505	7439	3283	
Eu	306	131	372	179	764	274	677	247	116	29	142	34	148	41	209	69	196	66	207	66	184	94	153	110	603	304	689	359	676	379	725	293	
Gd	2631	1145	2538	1250	5032	1792	4099	1541	3704	962	5356	1328	5148	1434	6916	2280	6670	2250	7606	2698	6268	3192	5224	3770	5127	2455	5875	3088	5394	3043	5135	2150	
Tb	433	184	389	194	695	237	578	209	839	200	1184	268	1122	295	1599	505	1600	521	1700	540	1392	681	1151	838	816	377	863	444	813	449	668	263	
Dy	2683	1116	2252	1152	3841	1280	3189	1185	5988	1464	8493	2089	8147	2300	11463	3643	11608	3869	12082	3756	10191	5290	8360	6053	4813	2073	4993	2630	4775	2694	3599	1477	
Ho	507	208	404	202	665	214	558	201	1185	283	1657	381	1596	411	2244	672	2353	768	2388	767	1883	885	1600	1190	908	402	895	462	892	498	636	254	
Er	1487	646	1128	575	1783	616	1444	542	3325	856	4540	1145	4432	1150	6172	1976	6581	2306	6613	2186	5287	2670	4407	3242	2554	1157	2416	1277	2382	1321	1608	693	
Tm	189	82	134	65	214	74	168	63	378	94	526	129	508	139	700	215	762	262	747	244	641	316	504	357	318	148	282	148	292	163	188	83	
Yb	1154	475	822	391	1327	458	987	362	2276	576	3046	732	3070	818	4158	1304	4507	1529	4215	1374	3717	1929	2843	2062	2012	924	1672	935	1752	976	1061	427	
Lu	131	54	91	43	148	50	106	40	219	55	290	67	282	74	395	215	468	156	411	126	371	185	279	199	224	99	180	94	195	105	119	49	

Tableau IV.23 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur quatre uraninites de Bienville et Minto (Nord Quebec) avec des cratères ayant des diamètres allant de 24 à 44 µm.

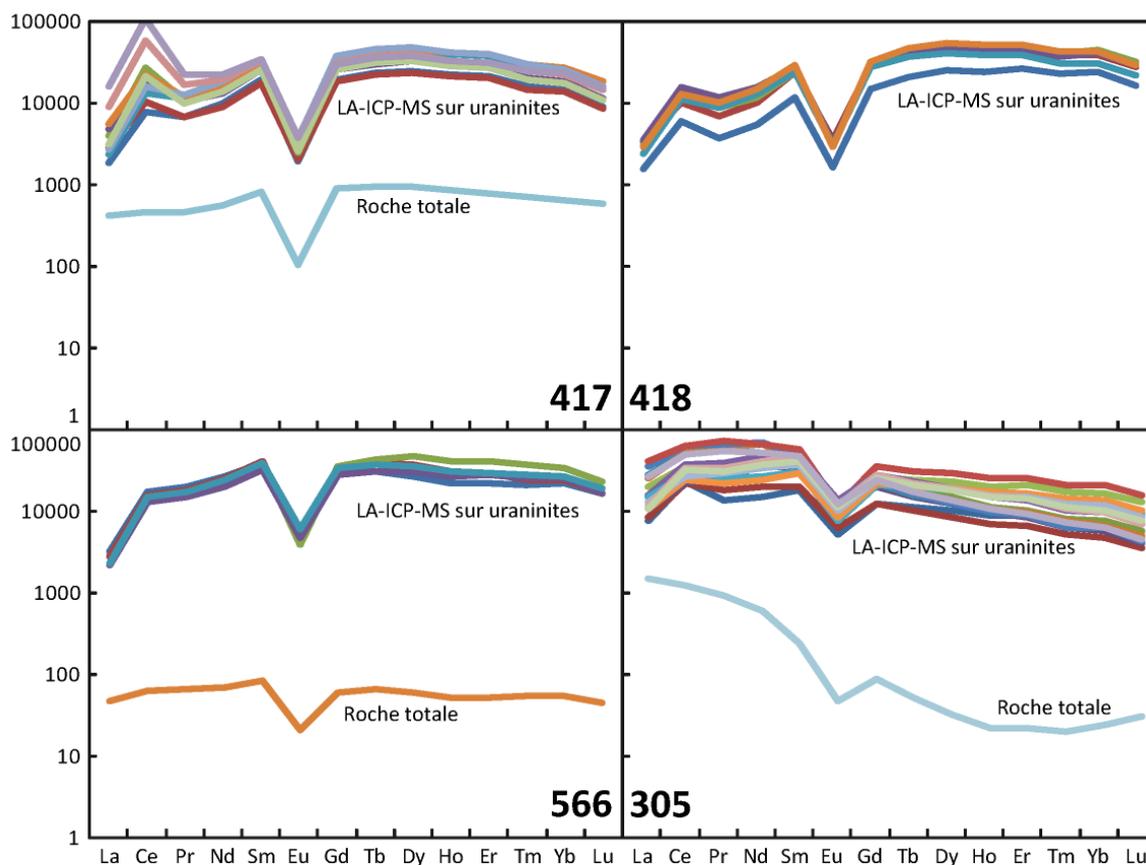


Fig. IV.52 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites des échantillons 417, 418 566 et 305. Le spectre ETR obtenu sur la roche totale a été représenté pour comparaison avec les échantillons 417 et 566 et 305.

Pour trois échantillons, 417, 418 et 566 de Bienville et Minto (Québec), les spectres de terres rares normalisés aux chondrites obtenus sur uraninites montrent tous un appauvrissement en terres rares légères par rapport aux autres terres rares (La_n/Sm_n compris entre 0,06 et 0,47), et une anomalie négative pour l'europium (Eu^* entre 0,1 et 0,16). Les spectres présentent également une anomalie positive en cérium (Ce^* entre 1,5 et 3) Plus en détail, certaines différences apparaissent toutefois entre les échantillons.

Sur les spectres de l'échantillon 418, l'appauvrissement en terres rares légères semble plus marqué que pour les deux autres échantillons. L'anomalie en cérium est plus marquée sur les échantillons 418 et 417 (de Bienville) que sur l'échantillon 566 (de Minto).

Concernant les échantillons 417 et 566 les spectres ETR des roches totales reflètent en grande partie le spectre des uraninites du fait des teneurs élevées en uranium de ces échantillons en particulier pour le pegmatoïde 417 qui est très enrichie en uranium (1420 ppm pour l'échantillon 566 et 5200 ppm pour l'échantillon 417)

Les spectres ETR normalisés aux Chondrites obtenus sur l'échantillon 305 se distinguent de ceux obtenus sur les trois autres échantillons. Pour les trois autres échantillons les spectres étaient globalement plus enrichis en terres rares lourdes ou intermédiaires (notamment Dy). Pour l'échantillon 305 les spectres sont enrichies en Pr et montrent une décroissance jusqu'à Lu (le rapport La_n/Yb_n est supérieur à 1 alors qu'il est compris entre 0,06 et 0,6 pour les trois autres échantillons) avec une anomalie en europium Eu/Eu^* d'environ 0,3. Les spectres ETR normalisés de l'échantillon 305 sont clairement plus enrichis en terres rares légères que les spectres des trois autres échantillons. Le fractionnement des terres rares légères et moins fort, La_n/Sm_n compris entre 0,25 et 0,7 en revanche le fractionnement des terres rares lourdes et un peu plus marqué, Tb_n/Yb_n compris entre 1,5 et 2,7 pour l'échantillon 305 contre 0,9 à 1,7 pour les trois autres échantillons.

Le spectre ETR de la roche totale de l'échantillon 305 ne reflète pas le spectre obtenu sur les uraninites du fait des faibles teneurs en uranium de cet échantillon (803 ppm d'uranium). On peut cependant constater que le spectre de la roche totale de cet échantillon montre un fort enrichissement en terres rares légères qui ne s'observe pas sur les spectres de roches totales des échantillons 417 et 566 en relation avec la présence d'allanite.

2.e.4. Rössing (Namibie)

Six analyses ont pu être réalisées sur une uraninite provenant du gisement de Rössing. Les ablations ont été réalisées à un diamètre de 32 μm . Les incertitudes pour chaque analyse sont comprises entre 37 et 41 %. La reproductibilité moyenne est de 11%. Les concentrations pour chaque analyse sont reportées dans le Tableau IV.24.

(ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Cratère 1 M	321	7590	844	5234	2619	177	4243	1265	10748	2466	8612	1364	9442	1092
±	127	2989	325	2102	1385	71	2025	498	4264	996	3422	541	3786	422
Cratère 2 M	305	7561	838	5288	2518	181	4435	1292	11024	2531	8700	1361	9378	1098
±	109	2630	301	1957	1275	67	1712	473	4160	969	3295	505	3528	394
Cratère 3 M	262	6679	750	4782	2298	210	4528	1317	11425	2618	9306	1553	10966	1358
±	94	2354	267	1670	959	86	1740	499	4299	973	3603	594	4393	534
Cratère 4 M	326	7412	826	5173	2241	181	4285	1237	10404	2362	8358	1341	9247	1086
±	142	2619	285	1927	804	67	1602	454	3766	853	3025	482	3435	388
Cratère 5 M	336	8857	683	4440	2729	206	3798	1077	11936	2694	9219	982	6655	758
±	151	3104	238	1684	1188	72	1562	580	4432	1021	3306	334	2804	253
Cratère 6 M	359	8392	645	4030	2456	188	3342	979	11443	2561	9242	995	6916	793
±	141	4778	231	1417	1120	74	1240	358	4153	1091	3729	347	3223	283

Tableau IV.24 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Rössing (Namibie) avec un diamètre d'ablation de 32 μm .

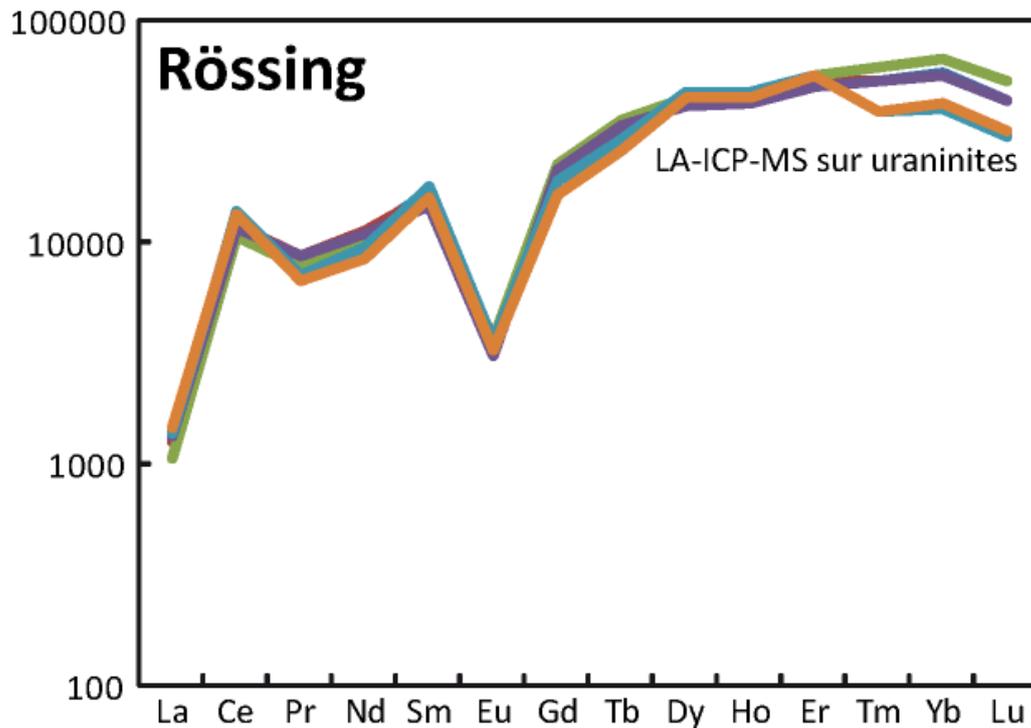


Fig. IV.53 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour un échantillon du gisement de Rössing (Namibie).

De manière générale les spectres ETR normalisés aux chondrites obtenus sur les uraninites du gisement de Rössing sont parfaitement reproductibles (Fig. IV.53). Seules les terres rares les plus lourdes montrent quelques variations de concentrations. Les spectres ETR présentent un appauvrissement marqué en ETR légères par rapport aux autres terres rares ($La_n/Sm_n = 0,08$), une anomalie négative en europium ($Eu^*=0,18$), et une anomalie positive en cérium (Ce^* entre 2,3 et 3,3).

2.e.5. Dôme d'Ida

Six analyses ont pu être réalisées sur un échantillon d'uraninite provenant des pegmatoïdes minéralisés du dôme d'Ida. Tous ont été réalisés avec un diamètre de 24 μm . les incertitudes sont comprises entre 41 et 52 % en moyenne, la reproductibilité entre les cratères est de 46%. Les concentrations obtenues pour chaque analyse sont reportées dans le Tableau IV.25.

(ppm)	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Cratère 1 M	353	7606	797	4987	2730	189	3427	876	7987	1537	5108	639	3985	459
±	141	2997	315	2023	1130	73	1356	390	3782	803	2615	281	1745	210
Cratère 2 M	217	2417	284	2501	2604	247	2758	703	5016	878	2512	355	2296	233
±	86	1013	105	1042	1136	105	1188	280	2010	322	971	151	994	96
Cratère 3 M	140	1611	167	1541	1539	130	1644	442	3119	553	1688	220	1527	149
±	57	738	61	636	632	53	660	167	1295	238	829	99	702	66
Cratère 4 M	264	6280	711	4784	3042	138	4611	1197	12042	2551	7975	857	5580	622
±	105	2422	282	1847	1181	53	2002	487	5119	1126	3438	374	2284	253
Cratère 5 M	251	2493	323	2959	2756	247	2884	765	5351	952	2732	379	2545	251
±	121	1546	164	1478	1413	136	1528	399	2562	496	1357	193	1328	129
Cratère 6 M	482	11229	970	5278	2343	222	2932	756	6171	1347	4771	791	5943	830
±	217	5021	441	2489	1079	99	1376	355	3309	587	2137	370	2834	377

Tableau IV.25 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite d'un pegmatoïde du dôme d'Ida (Namibie) avec un diamètre du cratère d'ablation de 24 µm.

Les concentrations peuvent varier d'un ordre de grandeur entre les différentes analyses, mais les spectres conservent un fractionnement très voisin.

Les spectres ETR normalisés aux chondrites obtenus sur ces uraninites sont appauvris en ETR légère par rapport aux autres terres rares (Fig. IV.54). Une anomalie négative en europium et positive en cérium est observable. Un des spectres montre un fractionnement plus fort des ETR lourdes (Tb_n/Yb_n de 0,6 contre des valeurs égales ou supérieur à 1 pour les autres).

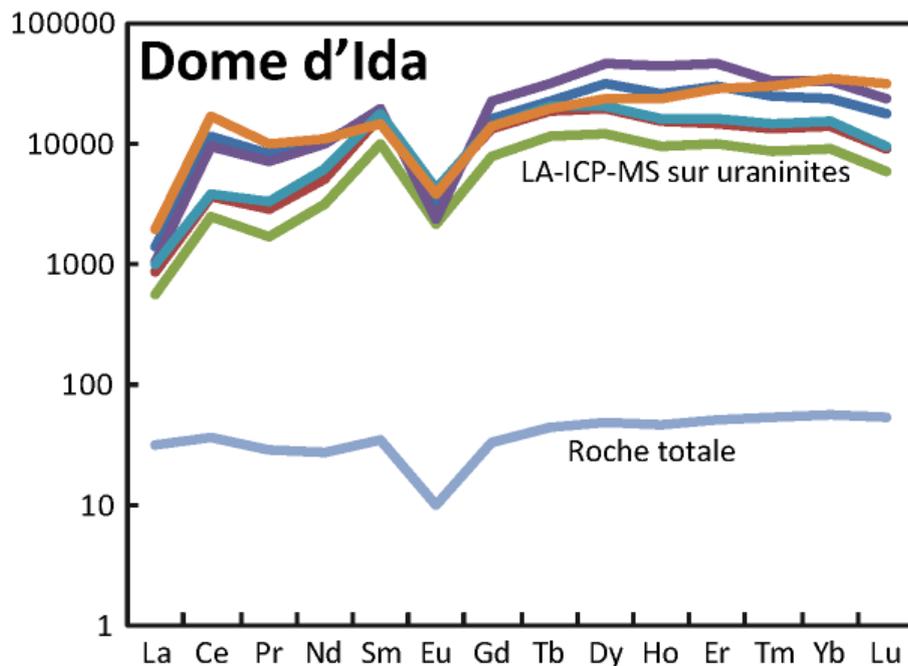


Fig. IV.54 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour une uraninite et la roche totale d'un échantillon du gisement du dôme d'Ida (Namibie).

La roche totale présente un spectre ETR fortement influencé par celui de l'uraninite alors que ce dernier minéral n'y est pas très concentré (900 ppm) qui montre que les terres rares dans cette roche sont principalement concentrées dans l'uraninite

2.e.6. comparaison des spectres

fractionnement entre terres rares légères, intermédiaires et lourdes

Le diagramme La_n/Sm_n en fonction de Tb_n/Yb_n permet d'avoir une meilleure visualisation du fractionnement des éléments des terres rares entre eux (Fig. IV.55).

Dans ce diagramme, lorsque le rapport La_n/Sm_n est inférieur à 1, la pente du fractionnement des ETR légères dans le diagramme normalisé est positive (signifiant que les ETR intermédiaires, Sm sont plus concentré que les ETR légères, La), négative s'il est supérieur à 1.

Lorsque le rapport Tb/Yb est inférieur à 1, la pente du fractionnement des ETR lourdes dans le diagramme normalisé est positive (signifiant que les ETR intermédiaires, Tb sont moins concentré que les ETR lourdes, Yb), négative s'il est supérieur à 1.

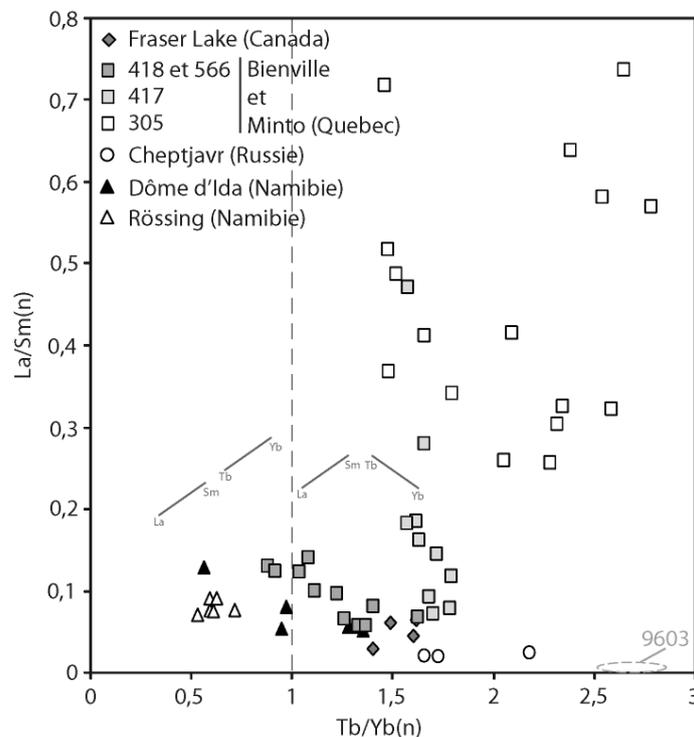


Fig. IV.55 : Diagramme représentant l'évolution des fractionnements entre ETR légères et lourdes. Le cercle pointillé 9603 représente les valeurs obtenues pour l'échantillon d'Athabasca de type discordance le moins fractionné.

Les échantillons de Cheptjavr, de Fraser Lake, du Dôme d' Ida, de Rössing, ainsi que les échantillons 418 et 566 de Bienville et Minto et la majorité des analyses de l'échantillon 417 (sauf 2 analyses) montrent des fractionnements importants en ETR légères avec des valeurs du rapport La_n/Sm_n inférieur à 0,2. En comparaison les oxydes d'uranium des gisements de type discordance (étudiés dans le chapitre 3) montrent des fractionnements en ETR légères encore plus importants avec des valeurs du rapport La_n/Sm_n inférieur à 0,02.

Deux analyses réalisées sur l'échantillon 417 ainsi que toutes celles réalisées sur l'échantillon 305 de Bienville et Minto montrent des fractionnements en ETR légères moins importants mais beaucoup plus variable, avec des valeurs du rapport La_n/Sm_n toujours supérieur à 0,2 et allant jusqu'à 0,75.

L'échantillon 305 est le seul qui montre des fractionnements très prononcés en ETR lourdes avec des valeurs du rapport Tb_n/Yb_n allant jusqu'à 2,8. Au contraire les valeurs du rapport Tb_n/Yb_n des analyses de Rössing et certaines du dôme d'Ida sont inférieures à 1. La grande majorité des analyses tous échantillons confondus présente des valeurs du fractionnement Tb_n/Yb_n comprise entre 1 et 2.

Anomalie en cérium et europium

Les anomalies en cérium et europium peuvent être caractérisées en rapportant la concentration de l'élément analysé à la concentration supposée si il n'y avait pas d'anomalie, soit :

$$Ce/Ce^* = 2xCe/(La+Pr)$$

$$Eu/Eu^* = 2xEu/(Sm+Gd)$$

Toutes les valeurs utilisées sont les concentrations normalisées aux chondrites.

Si la concentration de l'élément analysé est supérieure à la concentration théorique (anomalie positive), l'index est supérieur à 1, si la concentration est inférieure (anomalie négative), l'index est inférieur à 1.

L'indice d'anomalie de l'europium Eu/Eu^* est représenté en fonction de l'indice d'anomalie du cérium Ce/Ce^* (Fig. IV.56).

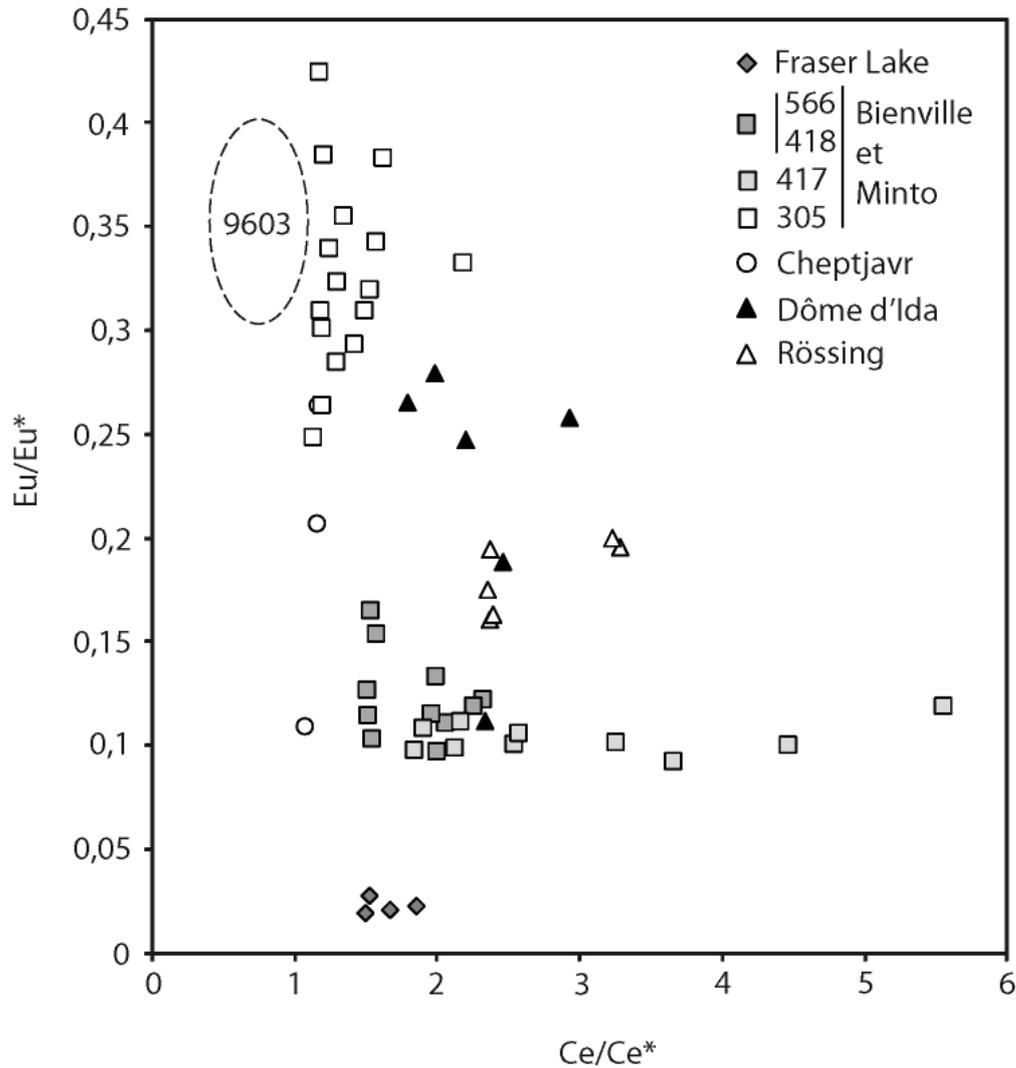


Fig. IV.56 : Diagramme représentant l'anomalie en europium en fonction de l'anomalie en cérium obtenue sur les uraninites des différentes localités. Le cercle pointillé 9603 représente les valeurs obtenues pour l'échantillon d'Athabasca de type discordance.

Pour tous les échantillons étudiés sauf l'échantillon 305 de Bienville et Minto, l'anomalie en europium est fortement négative ($0,3 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0,01$). En comparaison l'anomalie en europium pour les oxydes d'uranium des gisements de type discordance étudiés dans le chapitre 3, n'est jamais inférieure à 0,3. L'anomalie en europium de l'échantillon 305 est moins marquée ($0,25 < \text{Eu}/\text{Eu}^* < 0,45$) ; similaire à celle des oxydes d'uranium de type discordance.

Pour l'échantillon de Cheptjavr et la majorité des analyses de l'échantillon 305 de Bienville et Minto, l'anomalie en cérium est presque absente ($1 < \text{Ce}/\text{Ce}^* < 1,5$). Pour tous les autres échantillons l'anomalie est supérieure à 1,5 et peut atteindre 5,6 (pour une analyse de l'échantillon 417 de Bienville et Minto).

2.f. Discussion

2.f.1. *Géochimie des éléments majeurs*

De manière générale les cinq minéralisations étudiées correspondent à des pegmatoïdes granitiques et présentent donc des compositions en éléments majeurs assez similaires. La plupart d'entre eux se placent dans le domaine des granites peralumineux c'est-à-dire issus de la fusion de matériel crustal d'origine sédimentaire ou volcano-sédimentaire. Les quelques différences observées résultent :

- De la variation des proportions entre quartz, feldspaths et micas résultant essentiellement des variations de compositions des matériaux crustaux soumis à la fusion partielle (Cuney et Kyser, 2008).
- D'une interaction des liquides anatectiques lors de leur mise en place avec un encaissant riche en calcium (marbres, calcosilicates, roches basiques) qui tend à leur conférer un caractère métalumineux, comme cela a été montré par Cuney et Kyser (2008) sur le gisement de Rössing. Cependant ce phénomène ne semble pas avoir d'influence sur la signature en ETR des uraninites. Le degré de métaluminosité croissant des échantillons 566, 305 et 417 respectivement, ne présente pas de relation avec une évolution du spectre ETR des uraninites respectives.
- D'un enrichissement en quartz associé à une altération locale des feldspaths en muscovite + quartz dans les occurrences de la péninsule de Kola (Serov, 2011), également sans influence notable sur la signature ETR des uraninites.
-

2.f.2. *Les âges de formation des minéralisations*

Trois groupes d'âge peuvent être distingués sur la base des analyses isotopique et chimique.

Archéen : les âges chimiques et isotopiques les plus anciens obtenus sur uraninite des pegmatoïdes de la région de Bienville et Minto (Québec) correspondent au Néoarchéen et sont compris entre 2,7 et 2,5 Ga. L'anomalie plus faible en europium de l'échantillon 305 peut résulter de la fusion de matériaux sources plus anciens ayant une anomalie très faible en Eu, typique des tonalites et granitoïdes archéens.

Paléoprotozoïque : les analyses isotopiques réalisées sur les uraninites des pegmatoïdes de Cheptjavr (Russie) donnent des âges de 2,2 et 1,7 Ga. Cependant les analyses définissant l'âge de 1,7 Ga ne donnent pas un résultat très fiable, cette valeur peut résulter d'une rééquilibration du système isotopique U-Pb. L'âge le plus probable est donc de l'ordre de 2,2 Ga.

Des âges de 1,7Ga ont été obtenus sur un échantillon d'uraninite des pegmatoïdes de Frazer Lake (Canada). Pour cet âge les rapports isotopiques sont localisés au dessus de la courbe discordia, en relation avec une accumulation locale de plomb radiogénique. D'autre part cet âge est plus jeune que celui de la fin de l'orogénèse Trans-Hudson qui est estimé à 1760-1780 Ma . Cet âge n'est donc pas très fiable.

Cambrien : les analyses réalisées sur les minéralisations de Goanikontes (Namibie) obtenues sur zircon donnent des âges de l'ordre de 510 Ma. Ces âges sont en accord avec les âges récemment obtenus (Toe 2012) par analyse isotopique sur les uraninites du dôme d'Ida datées à 510 Ma de manière concordante.

En dehors de l'anomalie en Eu de l'échantillon 305 du nord Québec, aucune des variations observées dans les spectres ETR des uraninites ne peut être relié aux variations d'âge de cristallisation de ces oxydes d'uranium.

2.f.3. *Géochimie des terres rares*

De manière générale les spectres de terres rares normalisés aux chondrites des uraninites montrent très peu de différences entre les différentes occurrences, sauf pour l'échantillon 305 de Bienville et Minto qui montre une signature particulière.

Pour tous les gisements étudiés :

Les teneurs en terres rares totales sont les plus élevées de celles rencontrées dans les différents gisements d'uranium. Ces gisements étant également formés aux températures les plus élevées, la dilatation du réseau de l'uraninite lui permet d'incorporer de plus grandes quantités de terres rares et sans discrimination importante selon leur rayon ionique sauf peut être pour les terres rares les plus légères qui ont le rayon ionique le plus important.

Les terres rares légères sont généralement moins enrichies que les terres rares intermédiaires (rapport La_n/Sm_n inférieur à 1), contrairement à ceux de la roche totale. Le fort fractionnement avec une pente positive des ETR légères des uraninites pour tous les échantillons sauf le 305, résulte probablement du fait que l'uraninite dans ces magmas peralumineux cristallise en même temps que la monazite qui incorpore très fortement les ETR légères dans sa structure.

Les terres rares lourdes ne présentent pas d'appauvrissement ou d'enrichissement significatif, les rapports Tb_n/Yb_n restent dans l'ensemble assez proche de 1 (entre .0,5 et 2).

L'échantillon 305 de Bienville et Minto est le seul à montrer des spectres ETR différenciés, avec un enrichissement général centré sur Pr au lieu de Tb.

Comparaison des spectres obtenus sur roche totale
aux spectres obtenus par analyse ponctuelle

Certains échantillons, porteurs d'uraninites analysées par LA-ICP-MS, ont pu être analysés en roche totale. Le spectre de terres rares obtenu en roche totale de ces échantillons est comparé aux spectres obtenus par LA-ICP-MS sur les uraninites de Cheptjavr (Russie) (Fig. IV.50), de Bienville et Minto (Québec) (Fig. IV.52, pour trois échantillons, 305, 417 et 566) et du dôme d'Ida (Fig. IV.54),

Le spectre de terres rares du granitoïde de Cheptjavr (Russie) (Fig. IV.50), montre un enrichissement en terres rares légères par rapport aux autres terres rares et un appauvrissement en terres rares lourdes, La_n/Sm_n environ 1,5 et Tb_n/Yb_n environ 1,88 (Tableau IV.27).

Les spectres de terres rares des granitoïdes 417 et 566 de Bienville et Minto Québec (Fig. IV.52) qui contiennent les minéralisations montrent un très léger appauvrissement en terres rares légères et lourdes par rapport aux terres rares intermédiaires, La_n/Sm_n entre 0,5 à 0,6 et Tb_n/Yb_n entre 1,2 à 1,5 (Tableau IV.27). En revanche l'échantillon de quartzite 305 montre un très fort enrichissement terres rares légères et un appauvrissement en ETR lourdes plus prononcé que pour les deux autres échantillons, La_n/Sm_n de 6,28 et Tb_n/Yb_n de 2,19.

Le spectre de terres rares du granitoïde du dôme d'Ida en Namibie (Fig. IV.54) montre un fractionnement inverse par rapport aux échantillons de Russie, c'est-à-dire enrichi en terres rares lourdes et appauvri en terres rares légères (La/Sm environ 0,9 et Tb_n/Yb_n environ 0,8) (Tableau IV.27). Mais ce fractionnement est très peu significatif (rapport proche de 1).

De manière générale la présence plus ou moins prononcé d'uraninite dans l'échantillon, influe sur la forme du spectre de la roche totale (Tableau IV.26). L'exemple le plus frappant est donné par l'échantillon 417 de Bienville et Minto qui présente jusqu'à 5200 ppm d'uranium sur l'analyse de la roche totale. Les spectres ETR obtenues sur les uraninites ou sur la roche totale ne présente que 60% de différence ($La_n/Yb_n = 0,64$ pour la roche totale contre 0,25 pour les uraninites).

	La(n)/Yb(n)			ppm d'uranium dans la roche totale
	roche total	uraninite	différenc e (%)	
Cheptjavr	4,47	0,04	99	957
B et M 417	0,64	0,25	61	5200
B et M 566	0,88	0,10	88	1420
B et M 305	63,11	2,14	97	803
Dôme d'Ida	0,56	0,06	90	900

Tableau IV.26 : Récapitulatif des fractionnements entre ETR légères et lourdes dans les uraninites et la roche total associé ainsi que le contenu en uranium de la roche total.

Un récapitulatif des fractionnements entre les analyses réalisées sur roche totale et les analyses réalisées par analyse ponctuelle sur les uraninites est donné dans le Tableau IV.27. Les rapports présentés pour les analyses ponctuelles sont les moyennes des rapports pour chaque tir réalisé.

La(n)/Sm(n)				Tb(n)/Yb(n)			
	roche total	uraninite	différence (%)		roche total	uraninite	différence (%)
Cheptjavr	1,49	0,02	98	Cheptjavr	1,88	1,85	2
B et M 417	0,50	0,18	64	B et M 417	1,45	1,67	-15
B et M 566	0,58	0,07	88	B et M 566	1,23	1,39	-13
B et M 305	6,28	0,45	93	B et M 305	2,19	2,08	5
Dôme d'Ida	0,90	0,07	92	Dôme d'Ida	0,77	1,07	-39

Tableau IV.27 : Récapitulatif des rapports de fractionnement ; les valeurs utilisées pour le calcul des rapports sont les valeurs normalisées aux chondrites. B et M= Bienville et Minto

De manière générale, le fractionnement des terres rares lourdes entre roche totale et uraninite est proche de 1. Les rapports Tb/Lu ne varient que de 15% sauf pour les analyse d'Ida où la différence s'élève à 40%.

Les terres rares intermédiaires à lourdes ont un rayon ionique sensiblement proche de l'uranium. Lors de la cristallisation des oxydes d'uranium à des températures élevées ces terres rares pourront se substituer facilement à l'uranium dans la structure du minéral. Le fractionnement sera faible.

En revanche le fractionnement entre les terres rares légères et intermédiaires varie de 60 à 100% entre les analyses en roche totale et les analyses ponctuelles (Tableau IV.27). Les uraninites sont toujours très appauvries en terres rares légères (La_n/Sm_n entre 0.02 et 0.18) alors que les analyses en roche totale montrent soit un faible appauvrissement (exemple $La_n/Sm_n = 0,5$ pour l'échantillon 417 du Québec) soit un enrichissement ($La_n/Sm_n > 1$ pour l'échantillon de Cheptjavr et 6,28 pour l'échantillon 305 de Bienville et Minto). Deux hypothèses peuvent expliquer cela :

- 1) contrôle cristallographique : Lors de la cristallisation, les uraninites incorporent préférentiellement les terres rares intermédiaires et lourdes au détriment des terres rares légères (leur rayon ionique étant moins proche de celui de l'uranium).
- 2) autre contrôle : La cristallisation de certains minéraux accessoires (comme par exemple les monazites) permettrait d'appauvrir le liquide silicaté en terres rares légères. Les uraninites cristalliseraient donc à partir d'un liquide appauvri en terres rares légères.

Les autres caractéristiques du spectre

- *Anomalie négative en Europium*

L'euporium montre une forte anomalie négative sur tous les spectres normalisés aux chondrites réalisés sur les uraninites par technique ponctuelle. L'index d'anomalie est compris entre 0,3 et presque 0,02 pour l'ensemble des uraninites étudiées.

Cette anomalie se retrouve sur les spectres ETR obtenus par analyse en roche totale, mais de manière moins prononcée (0,12 et 0,3 pour les échantillons 417 et 566 de Bienville et Minto respectivement, 0,42 pour l'échantillon de Cheptjavr, et environ 0,29 pour l'échantillon du dôme d'Ida). L'euporium se substitue facilement au calcium dans la structure des plagioclases en condition réductrice. L'anomalie négative en euporium est donc une caractéristique de la chimie du magma granitique ayant fractionné du plagioclase à partir duquel ont cristallisé les oxydes d'uranium.

- *Anomalie positive en cérium*

Une anomalie positive est identifiable sur certains échantillons. Son amplitude dépend de la zone considérée. L'index d'anomalie du cérium Ce^* est proche de 1 pour les échantillons paléoprotérozoïques de Cheptjavr (Fig. IV.56). Au vu des incertitudes et des reproductibilités de mesures, ces échantillons sont considérés comme ne présentant pas d'anomalie en Ce.

Pour la majorité des autres zones étudiées, l'anomalie en Ce des oxydes d'uranium est positive et varie entre 1,5 et 3,5 alors que celle-ci n'apparaît pas au niveau des spectres ETR des roches totales. Seules trois analyses réalisées sur l'échantillon 417 montrent une anomalie plus élevée (jusqu'à 5). Le cérium est présent sous forme Ce^{3+} en condition réductrice comme la plupart des autres terres rares et Ce^{3+} a donc généralement un comportement semblable à ces dernières dans les milieux géologiques. L'anomalie positive s'observe généralement dans les profils latéritiques où le cérium s'oxyde sous la forme Ce^{4+} pour former la cérianite. Cet oxyde de cérium est très insoluble et tend donc à se concentrer dans la partie supérieure des profils alors que les autres terres rares sont lessivées (Braun et Pagel 1994) Cette explication par des phénomènes redox ne peut toutefois pas être invoquée ici car les uraninites archéennes du nord Canada présentent également cette anomalie, alors que les conditions étaient réductrices à cette époque du fait des faibles niveaux d'oxygène dans l'atmosphère antérieure à 2.2 Ga (Drouet 2012).

Comme on ne connaît pas de processus magmatique pouvant fractionner préférentiellement le cérium par rapport aux autres ETR légères, bien que cette anomalie ait été observée également dans des zircons magmatiques, l'origine de cette anomalie n'est pas expliquée.

2.g. Conclusion

5 occurrences minéralisées en uranium de type magmatique ont été étudiées afin de comparer leur signature en terres rares de leurs oxydes d'uranium.

Les âges des différentes formations s'échelonnent depuis l'archéen (2,7 à 2,5 Ga) pour les gisements de Bienville et Minto (Nord Québec), jusqu'au cambrien pour les gisements de Namibie (510 Ma environ).

Pour tous les gisements les compositions générales des roches hôte de la minéralisation restent similaires. Il s'agit dans tous les cas de granitoïdes riches en feldspaths ou plagioclases et biotite ou muscovite avec des proportions variables en minéraux accessoires. Les analyses géochimiques situent globalement tous les échantillons dans le domaine peralumineux indiquant qu'ils proviennent de la fusion de matériel crustal.

Les spectres des ETR ne présentent pas de différence importante entre les différents gisements au vu des erreurs analytiques de mesure par LA-ICP-MS. La signature en ETR des oxydes d'uranium de type magmatique semble donc être caractérisée par des teneurs très élevées en ETR totales avec un spectre généralement appauvri en ETR légères par rapport aux autres terres rares, et peu fractionné entre les terres rares intermédiaires et lourdes (sur un spectre de terres rares normalisé aux chondrites). Cette signature des oxydes d'uranium permettra donc lors d'une campagne d'exploration de différencier de manière fiable les oxydes d'uranium d'origine magmatique par rapport à tous les autres types de gisements d'uranium

De plus une anomalie négative en europium plus ou moins prononcée s'observe systématiquement sur la signature en terres rares des uraninites de type magmatique. Cette anomalie résulte probablement de l'incorporation de l'euporium dans les plagioclases lors de leur cristallisation et l'extraction de l'euporium du magma lors du fractionnement des plagioclases. Un des échantillons les plus anciens (archéen) 305 du nord Québec, présente une anomalie négative plus faible en Eu qui pourrait indiquer une contribution plus importante dans la source de matériel igné archéen qui est généralement dépourvu d'anomalie en europium.

L'anomalie positive en cérium est variable selon les gisements sans que l'on puisse expliquer son origine.

La comparaison des spectres ETR obtenus sur les uraninites et ceux obtenus en roche totale permet de mettre en avant les processus suivants :

- 1) Dans les deux cas (dans l'uraninite et en roche totale) le fractionnement entre les terres rares intermédiaires à lourdes est faible (rapport Tb/Yb=1). Ceci suggère que ces terres rares s'incorporent sans préférence (pas de fractionnement) dans l'uraninite lors de leur cristallisation à partir d'un liquide granitique peralumineux.

- 2) Les spectres obtenus en roche totale montrent une forme plate ou enrichie en terres rares légères par rapport aux terres rares intermédiaires, alors que les formes des spectres des uraninites sont systématiquement appauvries en terres rares légères. Ceci suggère : soit que les terres rares légères restent préférentiellement dans le liquide lors de la cristallisation des uraninites (contrôle cristallographique), soit que des minéraux riches en terres rares légères (comme la monazite) ont cristallisé, appauvrissant le liquide silicaté restant en ces éléments.

3. Gisement de type veine

Les gisements d'uranium de type filonien en socle cristallin, en général des leucogranites, représentent une catégorie bien particulière, caractérisée par une source le plus souvent granitique (le granite lui-même étant un porteur de minéraux accessoires facilement lessivable par des fluides oxydants) et des pièges structuraux (réseau de fractures, dans certains cas drains épisyémitiques) et physico-chimiques (contacts avec les roches encaissantes souvent peu éloignés des gisements). Les gisements peuvent ainsi être situés dans les granites comme les gisements de Commanderie (Vendée, Cathelineau 1982a) ou des Bois noirs (Massif central, Cuney, 1974), ou bien encore au contact entre le granite et les roches métamorphiques encaissantes comme les gisements du Chardon et de l'Ecarpière (Vendée). Des analyses en terres rares des oxydes d'uranium existent sur le gisement du Chardon (Cathelineau et Leroy, 1981, Cathelineau et Poty, 1989), et sur d'autres gisements similaires à ceux-ci (Saint Sylvestre, Limousin ; Erzgebirge, Allemagne ; Bonhoure et al., 2007). En revanche très peu d'analyses existent sur les minéraux souvent associés génétiquement au dépôt de ces oxydes d'uranium (carbonates et fluorites, Cathelineau, 1982b ; Cathelineau et Poty, 1989). L'objectif de cette partie sera de réaliser à la fois des analyses in situ sur les oxydes d'uranium des gisements situés dans les granites, et à la périphérie, et sur les carbonates et fluorites supposés cogénétiques des dépôts d'uranium. La comparaison des spectres ETR des différents minéraux devrait permettre en effet de mettre en évidence si la cristallisation des minéraux influe sur le fractionnement des terres rares ou au contraire, si les signatures observées sont essentiellement représentatives du ou des fluides ayant conduit aux dépôts.

3.a. Localisation

Les dépôts d'uranium de la partie ouest de la France (Vendée) sont représentatifs des minéralisations uranifères de type veine hydrothermale (ou filonien) (Cathelineau, 1984). La plupart des dépôts d'uranium de Vendée sont localisés le long du contact entre le leucogranite du massif de Mortagne appartenant au cisaillement majeur de la chaîne hercynienne, et l'encaissant métamorphique ou magmatique. Les minéralisations sont rarement situées dans le granite massif ou dans les unités métamorphiques et jamais à plus de deux kilomètres du contact entre le granite et son encaissant.

Le gisement des Bois Noirs se situe dans la partie centrale de la montagne Bourbonnaise au Nord Est du Massif Central (Fig. IV.57, A). Il est également associé à des leucogranites de la chaîne hercynienne.

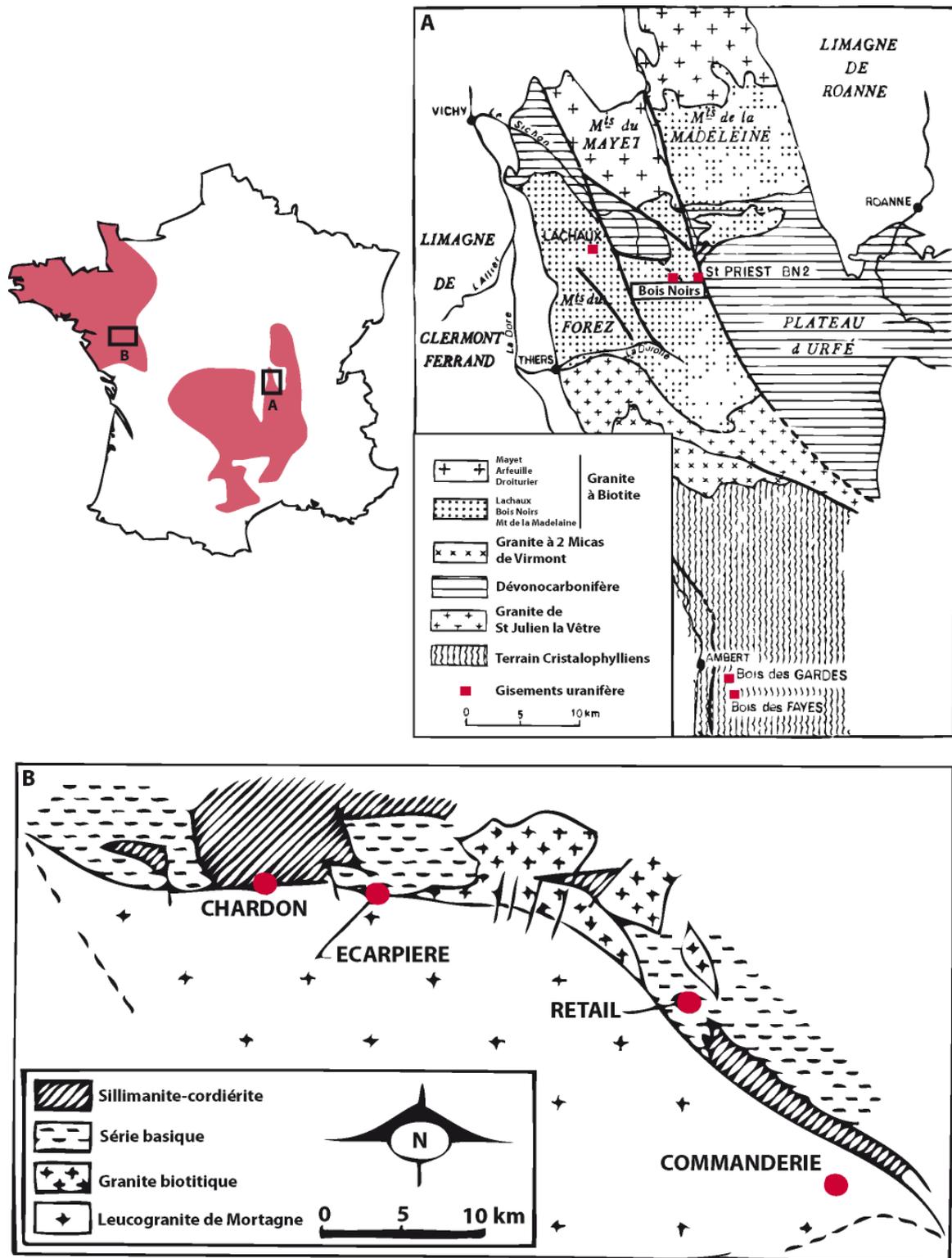


Fig. IV.57 : Localisation géographique et géologique des gisements d'uranium : A) Bois Noirs dans le Massif Central, B) Chardon, Commanderie et Ecarpière en Vendée (cartes extraites de Cathelineau 1982a et Cuney, 1974).

3.b. Géologie des gisements d'uranium

Le dépôt de la Commanderie (COM) est le seul de son secteur, strictement inclus dans le leucogranite à dominante muscovite (Cathelineau, 1982a). Ce dépôt est souvent comparé à d'autres minéralisations présentes dans les granites telles que les minéralisations des Bois Noirs du Massif Central. Les études de paragenèses permettent de définir plusieurs stades de dépôts (Cathelineau 1984). Le stade de dépôt principal de l'uranium daté à 270 ± 5 Ma (Holliger et Cathelineau 1986) est associé à des paragenèses essentiellement silicatées (Si-K-Fe-Al) et de pyrites.

Le dépôt du Chardon (CHA) est localisé dans la partie Nord Est du massif de Mortagne au contact entre un granite porphyritique et des séries métamorphiques constituées de bandes d'orthogneiss et de lambeaux d'amphibolites immédiatement au sud du gabbro du Pallet (Cathelineau et Leroy, 1981). Le dépôt d'Ecarpière à quelques kilomètres à l'Est du dépôt du Chardon est situé au contact entre le granite de Mortagne et des mylonites (Fig. IV.57, B). Les paragenèses sont plus complexes que celles des gisements intragranitiques et sont composées d'associations silico-sulfurées, silico-fluorées et silico-carbonatées (Cathelineau 1986). De manière générale, les minéralisations intragranitiques, au contact de mylonites granitiques et de micaschistes montrent plutôt des paragenèses à fluorine associée, alors que les dépôts de contact intramétamorphiques surtout dans les amphibolites, comme au Chardon, sont dominés par des paragenèses carbonatées.

Le gisement uranifère des Bois Noirs se situe dans la partie centrale de la montagne Bourbonnaise au Nord Est du Massif Central (Fig. IV.57, A). Le gisement est localisé dans une zone tectonisée du granite à biotite. La minéralisation d'uranium sous forme d'oxydes (pechblende) est associée à la pyrite.

3.c. Procédure d'analyse

Des analyses localisées par LA-ICP-MS ont été réalisées sur des échantillons d'oxydes d'uranium des gisements de Vendée (Chardon, Commanderie, Ecarpière), et des Bois noirs (Forez). Sur certains des échantillons du Chardon et d'Ecarpière, des analyses de terres rares des dolomites et fluorines associées aux dépôts d'uranium ont également été réalisées.

3.c.1. Oxyde d'uranium

Les oxydes d'uranium de 6 échantillons provenant des 4 gisements différents ont été analysés en éléments majeurs par sonde électronique. Les concentrations en UO_2 obtenues sont comprises entre 85 et 88 % poids avec une moyenne générale et un écart-type pour les 14 analyses localisées de $86,8 \pm 1$ % poids d' UO_2 . Cathelineau (1982a), sur les gisements de Vendée, obtient des concentrations comprises entre 81 et 88 % poids avec une moyenne générale et un écart-type pour 15 analyses localisées de $85,2 \pm 1,8$ % poids d' UO_2 . L'homogénéité des résultats nous a conduit à utiliser une moyenne de 86 % poids d' UO_2 comme valeur de standard interne pour l'analyse des ETR par LA-ICP-MS sur les oxydes d'uranium. Aussi nous avons choisi une erreur relative de 5% poids d' UO_2 pour la valeur du standard interne, couvrant ainsi les valeurs les plus extrêmes obtenues par EPMA.

3.c.2. Fluorine

Les fluorines des échantillons d'Ecarpière (ECA1, et E4) ont fait l'objet d'analyses par LA-ICP-MS pour leur contenu en terres rares. Les concentrations en standard interne ont été obtenues grâce à la méthode « semi empirique » comme suite :

- 1) L'analyse par LA-ICP-MS à été réalisé avec les éléments Na, Si, Mg, Ca, Mn, Fe, 14 ETR et U.
- 2) l'application de la méthode « sans standard interne » sur toutes les analyses (14) réalisées par LA-ICP-MS sur les fluorites, conduisent à des concentrations en standard interne Ca comprises entre 99,05 et 99,81 % poids. Le calcium est donc largement dominant par rapport à tous les autres éléments analysés par LA-ICP-MS.
- 3) La formule la plus simple de la fluorine est CaF_2 contient 51,33 % poids de Ca. Au vu des résultats obtenu par LA-IPC-MS (plus de 99% de Ca pour moins d'1 % d'autres éléments dans la liste des éléments analysés), la valeur du calcium en standard interne a été choisie à 51,33% poids. Aussi une erreur relative de 5% poids a été choisie.

3.c.3. Dolomites

Les carbonates des échantillons de Chardon (CH512) et d'Ecarpière (MC79) ont fait l'objet d'analyses par LA-ICP-MS pour leur contenu en terres rares. Les concentrations en standard interne ont été obtenues par la méthode semi-empirique, comme suit :

- 1) La même série d'éléments que pour les fluorites a été utilisée (Si, Ca, Mg, Na, Mn, Fe, 14 ETR et U)
- 2) La méthode 'sans standard interne' a été appliquée sur l'ensemble des analyses de carbonates réalisé par LA-ICP-MS

analyse N°	1	2	3	4	5	6
CaO	59,6	62,8	62,7	65,3	64,8	65,4
MgO	34,1	32,0	32,1	30,4	30,7	30,2
MnO	3,1	2,8	2,8	2,6	2,9	2,8
FeO	2,3	1,9	2,1	1,5	1,4	1,4
SiO2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Na2O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
UO2	0,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Σ(Ca, Mg, Fe, Mn)	99,1	99,5	99,8	99,8	99,8	99,8
Σ(Ca, Mg)	93,8	94,8	94,8	95,7	95,5	95,6

Tableau IV.28 : Représentation des proportions relatives en % d'oxydes pour les éléments majoritaires de l'échantillon 'MC79' analysés par LA-ICP-MS et ramenées à 100% d'oxydes.

Pour l'échantillon d'Ecarpière, les proportions relatives ramenées à 100 % des éléments analysés sont représentées dans le Tableau IV.28. Les variations de chaque élément sont faibles entre les différentes analyses. De plus CaO, MgO MnO et FeO représentent plus de 99% des éléments analysés, et Ca, Mg représentent entre 93 et 96%.

Tout comme pour F dans les fluorines, le carbone, élément majoritaire des carbonates, est difficilement analysable par LA-ICP-MS en raison de son potentiel d'ionisation élevé (11,26 eV). La somme des éléments analysés par LA-ICP-MS n'est donc pas égale à 100% et ne représente donc qu'une proportion de la formule chimique des minéraux de carbonate analysés comme cela a été expliqué pour les fluorites.

- 3) La dolomite, carbonate de calcium et magnésium, peut contenir des proportions variables de Fe et Mn. Au vu des proportions relatives des éléments analysés nous avons considéré ces minéraux comme des dolomites de formule générale $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. La dolomite dans sa formule idéale contient 30,41 % de CaO, 21,86% de MgO et 47,71% de CO_2 . Le carbone n'étant pas analysé par LA-ICP-MS les 99 % de CaO + MgO + MnO + FeO obtenus par LA-ICP-MS ne représentent en vérité que 52,3% dans la formule de la dolomite. Aussi les 59 à 65 % poids de CaO obtenus avec la formule 'sans standard interne' ne représentent qu'une portion équivalente des 52,3% de la formule de la dolomite. La valeur du standard interne (Ca) pour chaque analyse a été obtenue en calculant la concentration que représente chaque proportion de CaO obtenue par LA-ICP-MS, dans la formule de la dolomite. Pour palier à la présence de Fe et Mn, une erreur relative de 10 % sur la valeur du standard interne a été appliquée lors du calcul des concentrations en ETR. Les valeurs de standard internes utilisées pour cet échantillon s'échelonnent donc entre 31 et 34 % poids de CaO.

Pour l'échantillon des Chardon, les proportions relatives ramenées à 100 % des éléments analysés sont représentées dans le Tableau IV.29. La même stratégie que pour l'échantillon d'Ecarpière 'MC79' a été appliquée pour retrouver les concentrations en CaO pour chaque analyse localisée. La formule de la dolomite a été utilisée comme référence.

analyse N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CaO	59,1	60,2	77,4	77,3	80,8	81,6	73,5	67,9	61,7	58,9
MgO	22,9	27,8	1,2	1,2	9,1	7,6	15,1	21,6	24,2	23,8
MnO	4,0	4,1	1,1	1,2	3,0	2,9	3,6	3,6	3,4	2,8
FeO	8,0	6,6	3,3	3,5	2,7	3,1	3,7	3,0	7,7	8,1
SiO2	1,6	1,1	16,8	16,6	4,4	4,8	4,0	3,8	3,0	5,2
Na2O	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
UO2	4,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1
Σ(Ca, Mg, Fe, Mn)	93,9	98,7	83,0	83,2	95,5	95,1	95,9	96,2	96,9	93,6
Σ(Ca, Mg)	82,0	88,0	78,6	78,5	89,9	89,1	88,6	89,5	85,8	82,7

Tableau IV.29 : Représentation des proportions relatives en % d'oxydes pour les éléments majoritaires de l'échantillon 'CH512' analysés par LA-ICP-MS et ramenées à 100% d'oxydes.

Cependant dans cet échantillon nous pouvons constater que les proportions des différents éléments sont beaucoup plus variables notamment dans les analyses 3, 4, 5 et 6.

Pour les analyses 5 et 6 le calcium domine à 80 % poids de CaO. La calcite CaCO₃ peut contenir des traces de Mg, Mn et Fe. Les concentrations en CaO dans une calcite idéale sont de 56,03 %. En utilisant la formule de la dolomite au lieu de la calcite la différence de concentration en standard interne est de 7%, donc incluse dans les 10 % de variation choisis.

Pour les analyses 3 et 4 SiO₂ est présent en proportions importantes. Il peut s'agir d'analyses réalisées sur des zones de mélanges entre des minéraux carbonatés et silicatés. Les concentrations en standard interne par la méthode semi empirique basé sur la formule d'une dolomite peuvent donc être erronées.

Cependant, pour toutes les analyses réalisées sur les dolomites de l'échantillon du Chardon, les intensités (en nombre de coups) relevées pour les éléments des terres rares sont proches voir sous les limites de détections instrumentales (même en utilisant un diamètre de 180 µm). Par conséquent les concentrations seront proches ou inférieures au ppm. Même si l'obtention semi empirique des valeurs de standard interne entraîne un biais significatif supérieur à 10%, les ordres de grandeurs des concentrations en ETR des dolomites sont respectés. En effet une erreur même de 200% par exemple sur une concentration de l'ordre de 1ppm n'aura probablement pas de répercussions sur l'interprétation géologique. Aussi, bien que la valeur de standard interne influe sur les concentrations, il n'a aucune influence sur la proportion relative des ETR entre elles. En d'autres termes le choix du standard interne n'influe pas sur la forme des spectres ETR normalisés au Chondrites.

Les concentrations en CaO calculées pour les standards internes des différentes analyses des carbonates de Chardon s'échelonnent entre 30 et 42 % poids.

3.d. Résultats

3.d.1. *Sur les oxydes d'uranium*

Les concentrations en ETR des uraninites des différents gisements sont reportées dans le Tableau IV.30. Les incertitudes s'échelonnent entre 21 et 65% en fonction des analyses localisées et des éléments considérés. Les reproductibilités sont comprises entre 31 et 67 % pour Ecarpière, 34 à 55 % pour Chardon, 17 à 43 % pour Commanderie (sur la base de deux tirs) et 3 à 19 % pour Bois noirs.

Les oxydes d'uranium des gisements des Bois Noirs et de la Commanderie présentent des concentrations globales en terres rares comprises entre 3700 et 6700 ppm, alors que les oxydes d'uranium des gisements d'Ecarpière et Chardon montrent des concentrations globales en ETR comprises entre 430 et 1700 ppm.

De manière générale, les spectres de terres rares des quatre gisements mais surtout sur les deux gisements intragranitiques présentent une décroissance depuis les ETR légères jusqu'aux lourdes avec une pente moyenne variable selon les gisements (Fig. IV.58).

Les spectres obtenus sur les oxydes d'uranium de la mine du Chardon montrent un fractionnement moins important ($La_n/Yb_n \approx 6,5$) que les spectres obtenus sur les oxydes d'uranium de la mine de la Commanderie ($La_n/Yb_n \approx 350$). Les deux autres gisements présentent des fractionnements intermédiaires $La_n/Yb_n \approx 30$ pour le gisement des Bois Noirs et $La_n/Yb_n \approx 40$ pour le gisement d'Ecarpière.

Cette différence se retrouve sur le fractionnement des différentes parties du spectre. Pour la Commanderie le fractionnement des terres rares légères par rapport aux terres rares intermédiaires est très fort $La_n/Sm_n \approx 18$ et le fractionnement des terres rares lourdes par rapport aux intermédiaires est très fort aussi $Tb_n/Yb_n \approx 8$. Au contraire, pour le gisement du Chardon le fractionnement des ETR légères est plus atténué $La_n/Sm_n \approx 2$, et reste faible pour le fractionnement des ETR lourdes également $Tb_n/Yb_n \approx 3$.

Le gisement d'Ecarpière montre un comportement intermédiaire. Les échantillons ECA 80 et MC79-8 d'Ecarpière montre un fractionnement en ETR légères proche de celui de la Commanderie (La_n/Sm_n compris entre 15 et 20) et un fractionnement en ETR lourdes proche de celui du Chardon (Tb_n/Yb_n compris entre 1,5 et 2,5). En revanche l'échantillon ECA1° et E4 montre des fractionnements en ETR légère et lourdes proche du Chardon (La_n/Sm_n compris entre 1 et 3 et Tb_n/Yb_n compris entre 3 et 4). De manière générale, bien que les terres rares légères montrent un fractionnement La_n/Sm_n important dans certains échantillons, les spectres obtenus sur Ecarpière sont dans l'ensemble plus comparables aux spectres obtenus sur le gisement du Chardon que sur le gisement de la Commanderie

Les spectres obtenus sur le gisement des Bois Noirs montrent un fractionnement en ETR légères La_n/Sm_n d'environ 5 et un fractionnement en ETR lourdes Tb_n/Yb_n d'environ 2,5.

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Fig. IV.58) présentent des anomalies négatives en Europium plus marquées pour les gisements de la Commanderie et des Bois Noirs ($Eu/Eu^* < 0,4$ sur les spectres normalisés aux chondrites) que pour les deux autres gisements ($Eu/Eu^* > 0,4$). Cependant ces valeurs doivent ici être nuancées. En effet, les spectres des gisements de la Commanderie et d'Ecarpière semblent montrer une anomalie positive en Gd, élément qui est utilisé pour le calcul de l'anomalie en europium : $Eu/Eu^* = 2 \cdot Eu / (Sm + Gd)$ (en valeurs normalisées aux chondrites). Les spectres d'Ecarpière montrent parfois une anomalie positive en Gd plutôt qu'une anomalie négative en Eu.

analyseN°	Ecarpiere												Commanderie																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2																
La	116	24	113	30	292	60	176	35	122	27	138	49	111	24	75	24	363	77	354	75	338	71	208	43	1731	410	1304	278		
Ce	159	33	157	40	281	59	169	34	256	55	362	119	296	71	217	69	388	83	319	67	368	79	178	37	2587	594	1730	373		
Pr	17	4	16	4	17	4	12	3	29	7	46	15	38	9	28	9	25	5	19	4	30	6	15	3	211	48	138	29		
Nd	90	21	87	24	58	13	44	10	123	29	215	72	172	44	128	40	79	19	58	14	107	26	59	14	718	184	461	113		
Sm	26	7	24	7	6	2	5	2	21	6	42	15	38	12	29	10	10	3	6	2	17	4	7	2	68	18	43	11		
Eu	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	4	1	4	1	3	1	4	1	3	1	4	1	1	0	10	3	6	1		
Gd	34	8	33	9	5	2	5	2	12	3	28	11	27	9	22	6	17	4	13	3	19	5	13	3	117	31	80	20		
Tb	3	1	3	1	1	0	1	0	1	0	3	1	3	1	2	1	1	0	1	0	2	1	1	0	6	2	5	1		
Dy	18	4	16	5	3	1	4	1	7	2	15	6	16	5	13	4	7	2	4	1	11	3	6	2	20	5	13	3		
Ho	2,30	0,62	2,10	0,61	0,52	0,17	0,63	0,21	0,74	0,26	1,86	0,84	1,97	0,63	1,64	0,57	1,13	0,33	0,77	0,19	2,16	0,51	1,30	0,33	3	1	2	1		
Er	6	2	6	2	2	1	2	1	2	1	5	2	5	2	4	2	4	1	2	1	5	1	4	1	9	3	5	1		
Tm	0,55	0,19	0,53	0,20	0,18	0,08	0,25	0,11	0,20	0,09	0,47	0,25	0,53	0,23	0,46	0,17	0,26	0,09	0,25	0,09	0,75	0,20	0,52	0,15	0,89	0,28	0,64	0,24		
Yb	4	1	3	1	1	1	2	1	2	1	3	2	4	1	3	1	3	1	2	1	6	2	3	1	3	1	3	1		
Lu	0,38	0,16	0,35	0,15	0,13	0,07	0,22	0,09	0,13	0,07	0,32	0,21	0,42	0,25	0,34	0,15	0,29	0,10	0,20	0,09	0,97	0,33	0,59	0,19	0,51	0,22	0,50	0,20		
	Chardon																													
analyseN°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4															
La	138	33	174	46	187	52	178	53	130	47	111	46	114	42	159	36	156	33	58	12	56	12	1571	401	1377	336	1399	392	1526	417
Ce	382	90	626	170	479	140	476	141	320	115	280	117	285	107	202	47	195	42	90	19	84	18	3208	813	3136	986	2859	790	2976	789
Pr	49	12	72	19	65	19	63	19	42	15	37	15	38	14	22	5	21	5	11	2	10	2	311	81	303	91	288	82	306	85
Nd	205	52	336	92	299	83	285	89	203	75	177	73	184	70	96	24	97	23	67	16	57	14	1114	364	1081	302	1080	359	1154	356
Sm	50	14	86	25	76	22	73	24	53	20	46	19	48	19	30	8	26	6	13	3	12	3	166	64	163	57	184	63	196	70
Eu	9	3	15	4	14	4	13	4	10	4	9	4	9	4	7	2	6	1	2	1	3	1	21	8	21	9	14	7	16	6
Gd	56	17	104	30	100	30	88	28	75	27	67	28	66	25	58	15	50	12	24	6	26	7	178	66	177	63	214	83	228	84
Tb	8	2	15	4	14	4	13	4	10	4	9	4	9	4	8	2	8	2	2	1	2	1	17	6	18	6	21	7	23	8
Dy	50	13	90	26	85	25	78	25	63	23	57	24	55	21	54	13	48	11	12	3	12	3	80	33	82	29	105	39	113	42
Ho	9	2	17	5	16	4	15	5	12	5	11	5	11	4	11	2	9	2	2	0	2	0	15	6	15	6	17	7	20	7
Er	26	7	47	13	47	14	43	13	35	13	32	13	31	12	30	7	25	6	6	2	7	2	37	15	38	17	45	21	55	22
Tm	4	1	6	2	6	2	5	2	4	2	4	2	4	2	3	1	2,77	0,68	0,69	0,19	0,58	0,15	4	2	5	3	6	3	6	3
Yb	23	7	41	13	39	12	38	12	30	12	27	11	26	10	15	4	17	4	3	1	2	1	30	16	29	15	34	20	37	20
Lu	3	1	6	2	6	2	5	2	4	2	4	2	4	2	2	1	2,08	0,51	0,63	0,20	0,60	0,16	5	3	5	3	5	3	6	3
	Bois Noir																													
analyseN°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4															
La	138	33	174	46	187	52	178	53	130	47	111	46	114	42	159	36	156	33	58	12	56	12	1571	401	1377	336	1399	392	1526	417
Ce	382	90	626	170	479	140	476	141	320	115	280	117	285	107	202	47	195	42	90	19	84	18	3208	813	3136	986	2859	790	2976	789
Pr	49	12	72	19	65	19	63	19	42	15	37	15	38	14	22	5	21	5	11	2	10	2	311	81	303	91	288	82	306	85
Nd	205	52	336	92	299	83	285	89	203	75	177	73	184	70	96	24	97	23	67	16	57	14	1114	364	1081	302	1080	359	1154	356
Sm	50	14	86	25	76	22	73	24	53	20	46	19	48	19	30	8	26	6	13	3	12	3	166	64	163	57	184	63	196	70
Eu	9	3	15	4	14	4	13	4	10	4	9	4	9	4	7	2	6	1	2	1	3	1	21	8	21	9	14	7	16	6
Gd	56	17	104	30	100	30	88	28	75	27	67	28	66	25	58	15	50	12	24	6	26	7	178	66	177	63	214	83	228	84
Tb	8	2	15	4	14	4	13	4	10	4	9	4	9	4	8	2	8	2	2	1	2	1	17	6	18	6	21	7	23	8
Dy	50	13	90	26	85	25	78	25	63	23	57	24	55	21	54	13	48	11	12	3	12	3	80	33	82	29	105	39	113	42
Ho	9	2	17	5	16	4	15	5	12	5	11	5	11	4	11	2	9	2	2	0	2	0	15	6	15	6	17	7	20	7
Er	26	7	47	13	47	14	43	13	35	13	32	13	31	12	30	7	25	6	6	2	7	2	37	15	38	17	45	21	55	22
Tm	4	1	6	2	6	2	5	2	4	2	4	2	4	2	3	1	2,77	0,68	0,69	0,19	0,58	0,15	4	2	5	3	6	3	6	3
Yb	23	7	41	13	39	12	38	12	30	12	27	11	26	10	15	4	17	4	3	1	2	1	30	16	29	15	34	20	37	20
Lu	3	1	6	2	6	2	5	2	4	2	4	2	4	2	2	1	2,08	0,51	0,63	0,20	0,60	0,16	5	3	5	3	5	3	6	3

Tableau IV.30 : Concentration (ppm) en ETR des oxydes d'uranium d'Ecarpiere, Commanderie, Chardon (Vendée) et Bois noirs (Massif centrale).

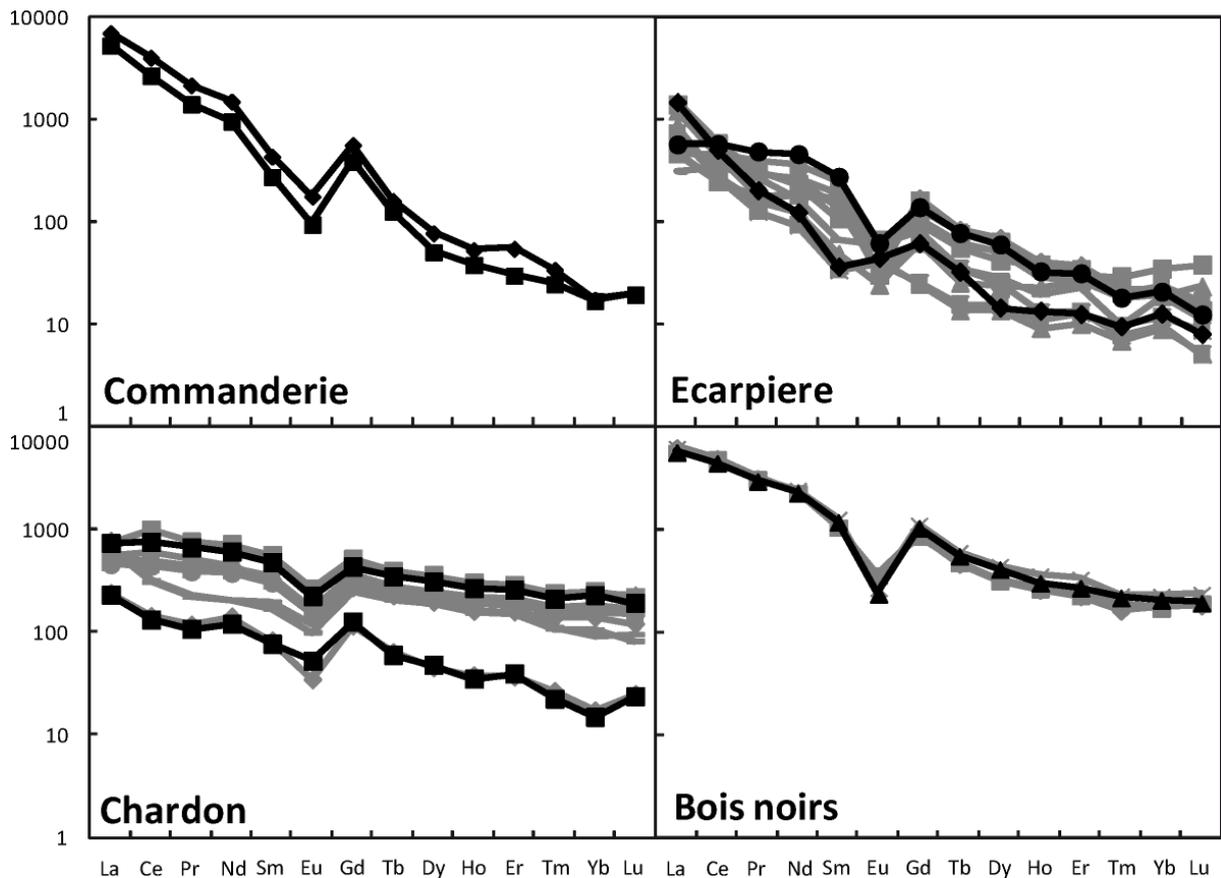


Fig. IV.58 : Spectres de terres rares normalisés aux chondrites obtenus sur les oxydes d'uranium de 4 gisements différents de Vendée, Commanderie, Ecarpière, Chardon et du Massif Centrale, Bois Noirs. Les spectres en noir servent à mettre en valeur les différentes formes ou les niveaux de concentrations possibles dans un même échantillon.

3.d.2. Fluorines et dolomites

Les analyses réalisées par LA-ICP-MS sur trois échantillons d'Ecarpière et un de Chardon à la fois sur des oxydes d'uranium, des dolomites et des fluorines associées sont reportées sur la Fig. IV.59.

Les fluorines et dolomites associées aux pechblendes, ont plusieurs choses remarquables.

Les concentrations mesurées dans ces minéraux sont systématiquement plus faibles que celles des oxydes d'uranium. Certains spectres restent incomplets (dolomite du gisement du Chardon). Les concentrations en ces éléments sont donc en dessous des limites de détection, de l'ordre de 0,01 ppm. Les concentrations globales en terres rares dans les fluorines et dolomites sont comprises entre 5 et 50 ppm, et aucune terre rare dans aucune des analyses n'est présente à plus de 20 ± 14 ppm

Dolomite

Les dolomites analysées de l'échantillon MC79 d'Ecarpière montrent de plus fortes concentrations. Les concentrations globales en ETR sont comprises entre 30 et 50 ppm. Les dolomites du Chardon (CH512) sont en revanche beaucoup moins concentrées en terres rares. Les concentrations globales en ETR sont comprises entre 4 et 25 ppm mais certains éléments ne sont pas détectés sur toutes les analyses.

Tous les spectres de terres rares des dolomites présentent une diminution des teneurs depuis les ETR légères vers les ETR lourdes. Aucune anomalie négative en europium n'est mise en évidence mais les dolomites du gisement du Chardon présentent une légère anomalie positive en Gd. Sur l'échantillon MC79 d'Ecarpière, les pechblendes et les dolomites montrent des spectres ETR similaires en terres rares intermédiaires à lourdes. En revanche les pechblendes montrent un fractionnement plus important au niveau des terres rares légères par rapport aux dolomites associées.

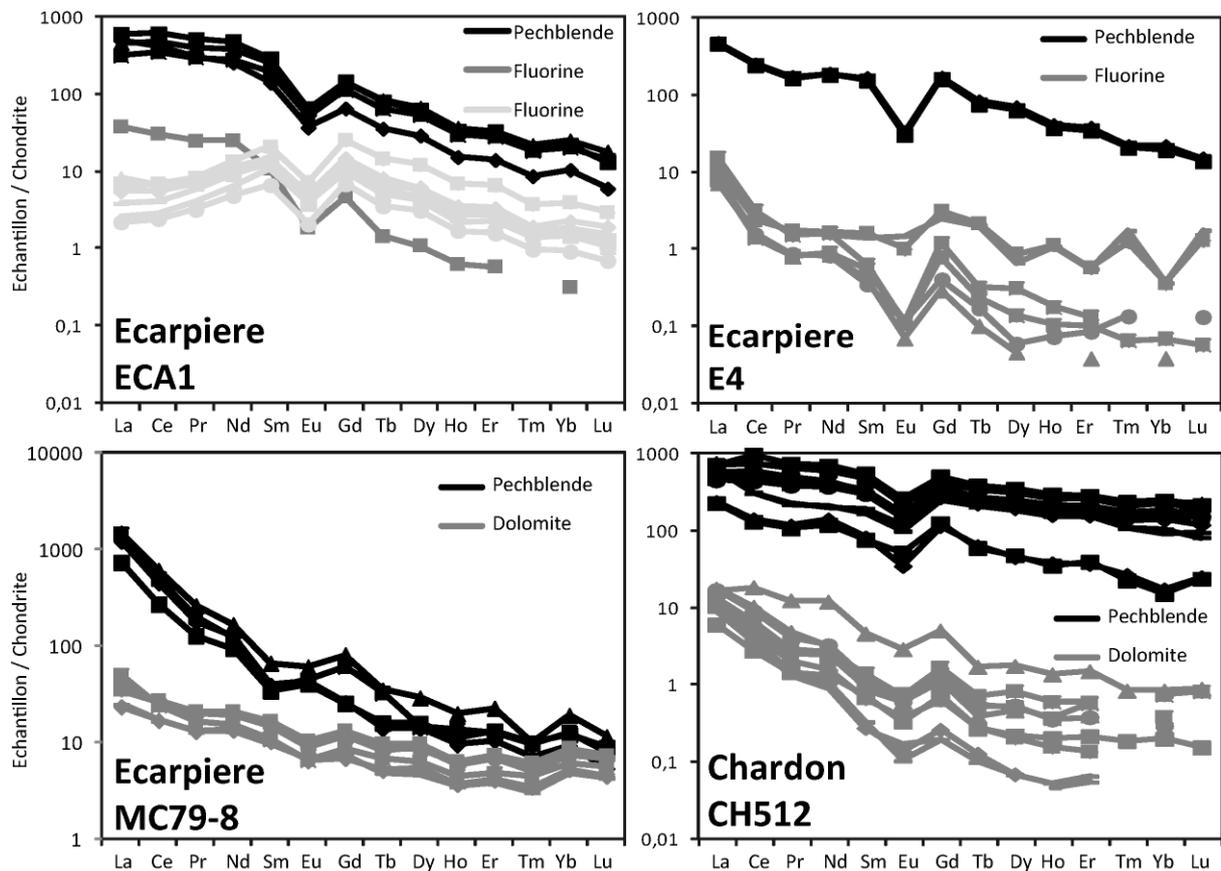


Fig. IV.59 : Spectres de terres rares normalisés aux chondrites des pechblendes et des fluorines et dolomites associés pour trois échantillons d'Ecarpière (ECA1, E4 et MC79) et un de Chardon (CH512)

fluorines

Les fluorines du gisement d'Ecarpière montrent deux signatures en ETR différentes.

La première signature, obtenue sur toutes les analyses de fluorines de l'échantillon E4 et une seule analyse de l'échantillon ECA1 (gris foncé sur les analyses ECA1 et E4 de la Fig. IV.59) présente une décroissance depuis les terres rares légères jusqu'aux lourdes. Les pentes générales La_n/Yb_n sont comprises entre 114 et 224. Cette fois les spectres présentent une anomalie négative en europium, et pour l'échantillon E4 une anomalie positive en Gd également. Ces spectres semblent reproduire la signature des oxydes d'uranium associés sur les mêmes échantillons.

La deuxième signature exclusivement obtenue sur l'échantillon ECA1 montre des spectres similaires pour les éléments compris entre Sm et Lu (décroissance depuis Sm jusqu'à Lu avec une anomalie négative en Eu). En revanche les terres rares légères (La, Ce, Pr, et Nd) sont clairement appauvries par rapport aux spectres de la première signature (La_n/Sm_n inférieur à 1 pour la deuxième signature et égale à 3 pour la première signature obtenue sur ce même échantillon.)

3.e. Discussion

3.e.1. *Les oxydes d'uranium*

Les concentrations globales en terres rares des oxydes d'uranium des gisements de la Commanderie et Bois Noirs sont plus élevées ($\Sigma ETR > 3700$ ppm) que celles des oxydes d'uranium des gisements d'Ecarpière et du Chardon ($\Sigma ETR < 1700$ ppm). Les gisements des Bois Noirs et de Commanderie sont encaissés dans des granites alors que les gisements d'Ecarpière et Chardon sont au contact entre le granite et l'encaissant métamorphique. Le type d'encaissant semble avoir une influence sur les quantités de terres rares présentes dans les minéralisations. Bonhore et al., (2007) avait déjà fait ce constat en comparant les concentrations élevées en ETR du gisement d'Henriette-Magnac (Limousin) encaissé dans des granites, avec les faibles concentrations en ETR présentes dans les oxydes d'uranium du gisement de Schlema (Allemagne) encaissé dans les roches métamorphiques. Une hypothèse suggère une influence des sources des terres rares dans les fluides minéralisateurs.

De plus, on peut constater que le fractionnement des terres rares entre elles, est variable d'un gisement à un autre. Pour Commanderie, situé dans le granite de Mortagne, les spectres sont très fractionnés, $La/Sm_{(n)} = 18$ et $Tb/Yb_{(n)} = 8$ alors qu'ils sont très peu fractionnés pour Chardon $La/Sm_{(n)} = 3$ et $Tb/Yb_{(n)} = 2$ qui se situe au contact des séries métamorphiques composées d'unités basiques, de schistes et de porphyroblastes. Les analyses réalisées sur plusieurs échantillons d'Ecarpière montrent une signature en ETR intermédiaires entre ces deux extrêmes, mais dans l'ensemble plus proche des signatures de Chardon que de Commanderie. Cette différence de forme de spectres en fonction de l'encaissant avait déjà été relevé par Cathelineau et Poty, (1989). Les auteurs évoquent soit une influence de l'encaissant, soit une influence des sources de l'U et des terres rares dans les fluides minéralisateurs, tout comme pour les variations de concentrations globales.

Aussi, de manière générale, les spectres ETR obtenus sur les oxydes d'uranium sont très similaires aux spectres des granites peralumineux environnants dont le contenu en ETR est dominé par les monazites qui sont les principaux porteurs d'ETR dans ces granites (Cathelineau et Poty, 1989). Les auteurs suggèrent une dissolution simultanée des monazites et des uraninites du granite en supposant un fractionnement nul en ETR entre la source, le fluide, et la cristallisation, pour expliquer la forme des spectres ETR dans les pechblendes.

3.e.2. *Fluorines et dolomites*

Pour deux échantillons d'Ecarpière et un échantillon de Chardon, les spectres ETR des fluorines et dolomites tendent à reproduire la forme des spectres obtenus sur les pechblendes associées mais avec des concentrations globales beaucoup plus basses.

Teneurs globales en terres rares des fluorines et dolomites : Plusieurs études (Eppinger et Graham Closs, 1990, Hill et al., 2000, Ehya et al., 2012) réalisées sur des fluorines issues de différents contextes géologiques, suggèrent que les faibles concentrations en ETR incorporées seraient représentatives de fluides faiblement concentrés en ETR ayant interagi avec des formations sédimentaires. D'autres études (Gob et al., 2011) observent des précipitations de minéraux de terres rares cogénétiques à certaines générations de fluorines faiblement concentrées en ETR, témoignant au contraire de la présence de fluides fortement concentrés en ETR.

Pour les échantillons d'Ecarpière et Chardon, les fortes concentrations en ETR des pechblendes cogénétiques des fluorines suggèrent la présence de fluides fortement concentrés en ETR. Les faibles concentrations obtenues dans les fluorines ne permettent pas de justifier la présence d'un fluide faiblement concentré. Deux explications non exclusives peuvent être proposées pour expliquer ces faibles concentrations en ETR des fluorines issues d'un fluide très probablement concentré en ETR :

- la cristallogénèse des fluorines et dolomites impose un seuil maximum d'incorporation des terres rares. En effet, les nombreuses études réalisées sur les fluorines ou dolomites de différents contextes montrent toujours de faibles concentrations proches et en dessous de 100 ppm. (Eppinger et Graham Closs, 1990, Hill et al., 2000, Ehya et al., 2012, Gob et al., 2011, Castorina et al. 2008, Schwinn et Markl, 2005)
- La cristallisation de minéraux cogénétiques des fluorines et dolomites, porteurs de terres rares, peut influencer sur les concentrations en ETR enregistrées dans les fluorines et dolomites en déprimant la concentration en ETR du fluide à partir duquel précipitent ces minéraux (Castorina et al. 2008). Dans notre cas, les oxydes d'uranium fortement concentrés en ETR pourraient jouer ce rôle de piège à terres rares et expliquer la faible concentration des ETR dans les fluorines et dolomites.

Forme des spectres en terres rares : Cathelineau et Poty (1989) suggèrent une dissolution partielle de la monazite et de l'uraninite magmatique comme source des terres rares et de l'uranium. Le transport et la cristallisation se feraient sans fractionnement (Haas et al., 1995, Gammons et al., 2002), aboutissant à un spectre décroissant depuis les terres rares légères jusqu'aux lourdes, dans toutes les fluorines, dolomites, et oxydes d'uranium de la paragenèse issue des processus hydrothermaux.

Les signatures en ETR observées dans les fluorines et les dolomites tout comme dans les oxydes d'uranium reflèteraient donc les sources des ETR transportés par les fluides comme il est suggéré dans de nombreuses autres études réalisées sur des fluorines :

- dans des roches métasédimentaires (dépôts de Bozijan en Iran ; Ehya, 2012)
- dans des endoskarns et exoskarns de l'Iron Mountain (nouveau Mexique ; Eppinger et Graham Closs, 1990) ;
- dans les granites, les gneiss ou les sédiments de la région de Schwarzwald (Allemagne ; Schwinn et Markl, 2005).

La cristallisation de fluorine, de dolomite et de pechblende ne semble pas être la cause d'un fractionnement différentiel des ETR, puisqu'on retrouve des spectres de forme identique (décroissance depuis les ETR légères jusqu'aux lourdes) pour les trois matrices minérales.

Cependant, un échantillon de fluorine d'Ecarpière présente des spectres ETR appauvris en terres rares légères par rapport à tous les autres spectres qui présentent une décroissance générale.

Considérant que la cristallisation des fluorines ne fractionne pas les ETR entre elles, plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces différences de spectres.

- L'existence de deux fluides distincts associés à la cristallisation des fluorines avec des signatures différentes. Ehya et al. (2012) s'appuie sur des anomalies négatives et positives en Eu dans des zones de croissances différentes d'une même génération de fluorines (gisements de Bozijan) pour proposer la contribution de deux fluides. Dans notre cas, l'appauvrissement ou non en ETR légères peut être la signature de deux fluides différents issus de sources différentes.
- L'évolution de la composition chimique (en ETR) d'un fluide entre le dépôt de fluorines de première génération et celles de seconde génération. En effet, certaines études montrent que les cristallisations de fluorines les plus précoces sont enrichies en ETR légères alors que les cristallisations des plus tardives sont appauvries en ETR légères (Hill et al., 2000 ; Möller et al., 1976). Pour les échantillons d'Ecarpière, Cathelineau (1982b) décrit effectivement deux périodes de minéralisation en fluorine dans les paragenèses de ce gisement. Ces deux phases seraient séparées de 10 à 20 Ma (Holliger et Cathelineau, 1986). D'autre part, ces auteurs associent une phase de dépôt de pechblende aux dépôts de carbonates et fluorines. En considérant l'absence de fractionnement des ETR entre pechblende d'une part, fluorine et dolomite d'autre part, l'épisode de pechblende associé aux fluorines et dolomites devrait présenter une forme de spectres ETR semblable. Or les spectres ETR des pechblendes n'enregistre pas ces variations. Se pose donc la question de la réelle contemporanéité des pechblendes avec les fluorines présentant des spectres différents.

Quoi qu'il en soit, la cristallisation des dolomites des fluorines ou des pechblendes ne fractionnent pas les ETR entre elles. Les signatures observées dans ces minéraux sont les signatures des fluides minéralisateurs. Aussi une variation du fractionnement du spectre en ETR dans l'une de ces trois matrices souligne des variations dans la composition des fluides minéralisateurs.

3.f. Conclusion

De manière générale, les pechblendes des gisements de type filonien présentent une signature en terres rares qui leur est propre. Les spectres normalisés aux chondrites présentent une décroissance depuis les terres rares légères jusqu'aux lourdes. Cette forme générale de spectre a été observée dans les gisements de Chardon, Ecarpière, Commanderie et Bois Noirs dans notre étude, mais aussi dans les gisements d'Henriette-Margnac (Massif Central français) et Schlemma (Allemagne) dans les études de Bonhoure (2007).

Dans le détail, des différences sont notables entre les signatures des minéralisations entièrement présentes dans les granites et celles des minéralisations au contact du granite ou dans les roches métamorphiques encaissantes.

- Les minéralisations intragranitiques possèdent des concentrations globales en terres rares importantes, Commanderie, Bois Noirs (ΣETR compris entre 3700 et 6700 ppm pour notre étude) et Henriette-Magnac (Bonhoure 2007), et un fractionnement entre les terres rares légères et lourdes très prononcé. $\text{La}_n/\text{Yb}_n > 30$ (Commanderie et certains spectres d'Ecarpière)
- Les minéralisations en périphérie du granite possèdent des concentrations globales en terres rares moins importantes, Chardon et Ecarpière (ΣETR compris entre 430 et 1700 ppm pour notre étude) et présentent un fractionnement bien moins important $\text{La}_n/\text{Yb}_n < 30$. Dans le gisement de Schlema, les minéralisations sont dans les roches métamorphiques (Bonhoure 2007), et possèdent les mêmes spectres de terres rares.

Cette différence avait déjà été notée (Cathelineau et Poty 1989). Les auteurs avaient émis l'hypothèse de l'influence de l'encaissant aussi bien sur les niveaux de concentration que sur les fractionnements entre terres rares. Une deuxième hypothèse étant l'influence des sources des différentes minéralisations.

Les associations paragénétiques différentes en fonction des encaissants (Cathelineau 1982a), témoignent de variations de compositions chimiques lors de la mise en place des minéralisations. Les gisements périgranitiques (Ecarpière et Chardon) montrent des paragénèses silico-sulfurés, silico-fluorés et silico-carbonatés qui ne s'observent pas dans les gisements intragranitiques. Ces variations ont pu contrôler les quantités et les fractionnements en ETR incorporés dans les oxydes d'uranium, les dolomites et les fluorites. Pour citer d'autres exemples qui confortent cette hypothèse, des différences de signatures en terres rares dépendant de l'encaissant de certaines fluorines des gisements de Schwarzwald (Allemagne) ont également été observées par Shwinn et Markl, (2005).

Les analyses des dolomites et des fluorines associées aux minéralisations d'oxydes d'uranium montrent des spectres ETR similaires, décroissants depuis les terres rares légères jusqu'aux lourdes, avec cependant des concentrations beaucoup moins importantes. Ces formes de spectres obtenus sur les minéraux supposés cogénétiques des oxydes d'uranium confortent l'hypothèse d'une même source de fluide pour le fluide minéralisateur déposant pechblende, carbonate et fluorine (en supposant une cristallisation sans fractionnement des terres rares entre elles).

Cependant certains spectres obtenus sur des fluorines d'Ecarpière montrent un appauvrissement en terres rares légères par rapport aux spectres décroissants continus obtenus dans des travaux antérieurs. Cette différence souligne très probablement une variation de la composition des fluides de dépôt.

Les difficultés à proposer des explications suffisamment étayées concernant l'évolution des concentrations et profils en ETR résultent d'un manque de connaissance à la fois sur la chimie des paléofluides et d'un manque de données expérimentales sur les équilibres impliquant les ETR entre fluides et minéraux (carbonate, fluorine, pechblende). Ce bilan souligne donc des perspectives de recherche pour progresser dans l'interprétation de la géochimie des ETR associé aux processus minéralisateurs.

4. Gisement de type Breccia pipe

Les gisements d'uranium de type discordance (Australie, Canada), magmatique (Québec, Canada, Russie, Namibie) ou même filonien (France Allemagne Espagne, Amérique du Nord et du Sud, Cuney et Kyser, 2008) sont observés dans différentes zones géographiques et géologiques du monde. Par contre, les gisements d'uranium associés à des brèches de dissolution et effondrement (ou breccia pipes) ne sont connus que sur le plateau du Colorado aux États Unis. L'étude de la signature ETR des oxydes d'uranium provenant de gisements de localités différentes mais supposés être formés dans les mêmes conditions de genèse permet d'obtenir des informations sur les paramètres ayant contrôlé le dépôt de l'uranium et d'évaluer les similitudes ou les différences. Dans le cas des gisements de type discordance, magmatique, et filonien chacun d'entre eux présente une signature caractéristique (malgré quelques différences) qui permet de les identifier.

Dans le nord de l'Arizona (USA) des breccia pipes, ont été exploités depuis le dix-neuvième siècle pour leur contenu en argent plomb et zinc. Ce n'est qu'à partir des années 1950 que l'uranium y a été clairement identifié et exploité. (Wenrich et Titley, 2008).

Ces pipes bréchiques sont créés par l'effondrement de karsts et sont comblés par les éléments bréchiques constitués de la fragmentation des formations sédimentaires sus-jacentes d'âge carbonifère supérieur, permien et trias. Des minéralisations d'uranium ont été identifiées dans certains de ces pipes. Le nord de l'Arizona est à l'heure actuelle le seul endroit au monde où des minéralisations économiques d'uranium s'observent dans ce type de structure. De plus, très peu d'informations géochimiques sont accessibles concernant ces gisements et notamment aucun spectre de terres rares sur les oxydes d'uranium n'y a encore été obtenu. L'analyse par LA-ICP-MS de plusieurs oxydes d'uranium provenant de plusieurs pipes bréchifiés, permettrait de mettre en avant si même dans un contexte en apparence aussi homogène une signature en terres rares spécifique peut être dégagée.

4.a. Introduction

4.a.1. Localisation

Des centaines de pipes bréchifiés sont connus dans la région du Grand Canyon en Arizona. Ils sont majoritairement observés dans la partie s'étendant du Sud de l'Utah jusqu'aux limites du plateau du Colorado, dans le Nord de l'Arizona pour les bordures Nord et Sud respectivement, et au niveau des falaises de Grand Wash jusqu'au plateau Marble pour les limites Ouest et Est respectivement (Fig. IV.60). Sur l'ensemble des pipes connus (1296, selon OFR-85-550), quelques dizaines sont minéralisés en uranium. Typiquement, les pipes d'intérêt économique présentent des minéralisations d'uranium verticales sur des intervalles de plusieurs dizaines de mètres et situées à des profondeurs d'environ 150 à 600 m (en fonction des pipes considérés).

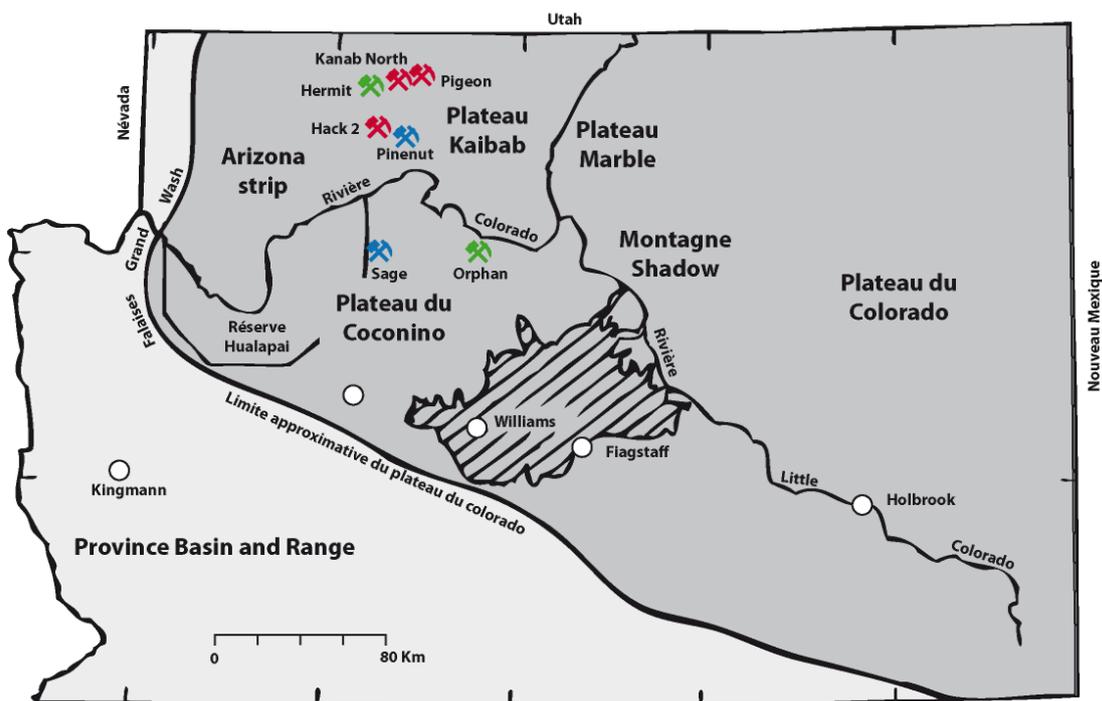


Fig. IV.60 : Carte de localisation des pipes étudiés dans le nord de l'Arizona. Les 7 pipes desquels proviennent les uraninites étudiées sont localisés sur la carte. Les couleurs correspondent à celles utilisées pour différencier les analyses LA-ICP-MS (dans les figures présentées ci-après) (carte modifiée de Wenrich et Sutphin, 1989).

Sept échantillons d'uraninite provenant de sept pipes différents obtenus grâce à une collaboration avec Karen Wenrich (Wenrich Consulting 4 U, Colorado, USA) ont fait l'objet d'analyses par microsonde électronique pour l'obtention des concentrations en éléments majeurs et par LA-ICP-MS pour l'obtention des concentrations en éléments des terres rares. Cinq des pipes étudiés se situent dans la zone Arizona Strip : Hack2, Hermit, Kanab North, Pigeon et Pinenut, et deux sur le plateau du Colorado, Sage et Orphan (Fig. IV.60).

4.a.2. Histoire minière

L'activité minière des pipes bréchifiés de la région du Grand Canyon en Arizona a débuté dès le dix-neuvième siècle mais essentiellement pour l'extraction du cuivre. Il a fallu attendre les années 1950 pour que d'autres métaux d'intérêt économique y soient identifiés tels que Ag, Au, Zn, Pb et aussi U. Les minéralisations en uranium peuvent être parfois de très forte teneur, jusqu'à 55% d' U_3O_8 pour certains échantillons macroscopiques (Gortnitz et Kerr, 1970). Les pipes bréchifiés encore en production et qui font l'objet de cette étude, sont reportés dans le Tableau IV.31.

Mine	quantités produites (tonne)	concentration (%U3O8)
Hack2	3175	0,64
Pigeon	2585	0,7
Orphan	1905	0,42
Kanab-	1256	0,58
Hermit	249	0,76
Pinenut	239	1,02

Tableau IV.31 : Production en uranium des pipes bréchifiés de l'Arizona (d'après Wenrich et Titley, 2008)

4.b. Contexte géologique

Les niveaux hôtes des pipes bréchifiés s'étendent du Mississippien jusqu'au Trias et sont essentiellement constitués de calcaire, mudstones et roches détritiques d'environnement marin ou de marge continentale déposés en strates (Wenrich et al., 1996, Wenrich, et Titley, 2008 ; Wenrich et Sutphin 1989, Wenrich 1985, Billingsley et al., 1986). Les pipes ont été initiés par l'effondrement de paléokarsts creusés dans les calcaires Mississippien de la formation Redwall (Fig. IV.61). Ils se présentent généralement en forme de cheminée cylindrique verticale d'effondrement de brèche, recoupant les couches horizontales sus-jacentes du Pennsylvanien, Permien et parfois même du Trias. Ces pipes n'ont aucune relation avec des roches volcaniques ou magmatiques.

La minéralisation a débuté durant le Mississippien (318 à 359 Ma) et s'est prolongée par intermittences jusqu'au Trias (Billingsley et al. 1986). Cependant la majorité des âges obtenus sont plus jeunes que le Mississippien, 260 à 254 Ma pour Pinenut, 220 à 180 Ma pour Kanab North et Hack 2, 220 Ma pour Pigeon, 186 Ma pour Orphan, 138 pour Hermit (Ludwig et Simmons 1992). Les minéralisations se situent majoritairement entre les grès de l'Esplade et les grès de Coconino (Fig. IV.61) et se présentent essentiellement sous forme d'oxyde d'uranium.

Les sept pipes étudiés ne semblent pas montrer de différences significatives aussi bien d'un point de vue pétrologique que chimique. Pour Hack2, Pigeon, Kanab North et Orphan, l'étude des inclusions fluides suggère des températures de dépôt des sphalérites, calcites et dolomites comprises entre 60 et 173 °C en fonction des études (Rasmussen et al. 1986, Wenrich et Titley, 2008, Gornitz et Kerr, 1970). Les fluides observés montrent des salinités de l'ordre de 9 à 23 % poids éq. NaCl (Wenrich et Titley, 2008).

La plupart des modèles proposent une circulation d'un fluide réduit porteur de métaux de base à travers des couches calcaires, et mélangé avec des eaux souterraines oxydées, porteuses de cuivre et d'uranium (Wenrich, et Huntoon, 2000, Wenrich et al, 2008). La présence de calcite suggère que l'uranium a été transporté sous forme de complexe d'uranyl carbonaté. La présence de matière carbonée et H₂S provenant des roches environnantes des pipes pourraient être les agents réducteurs des ions U⁶⁺.

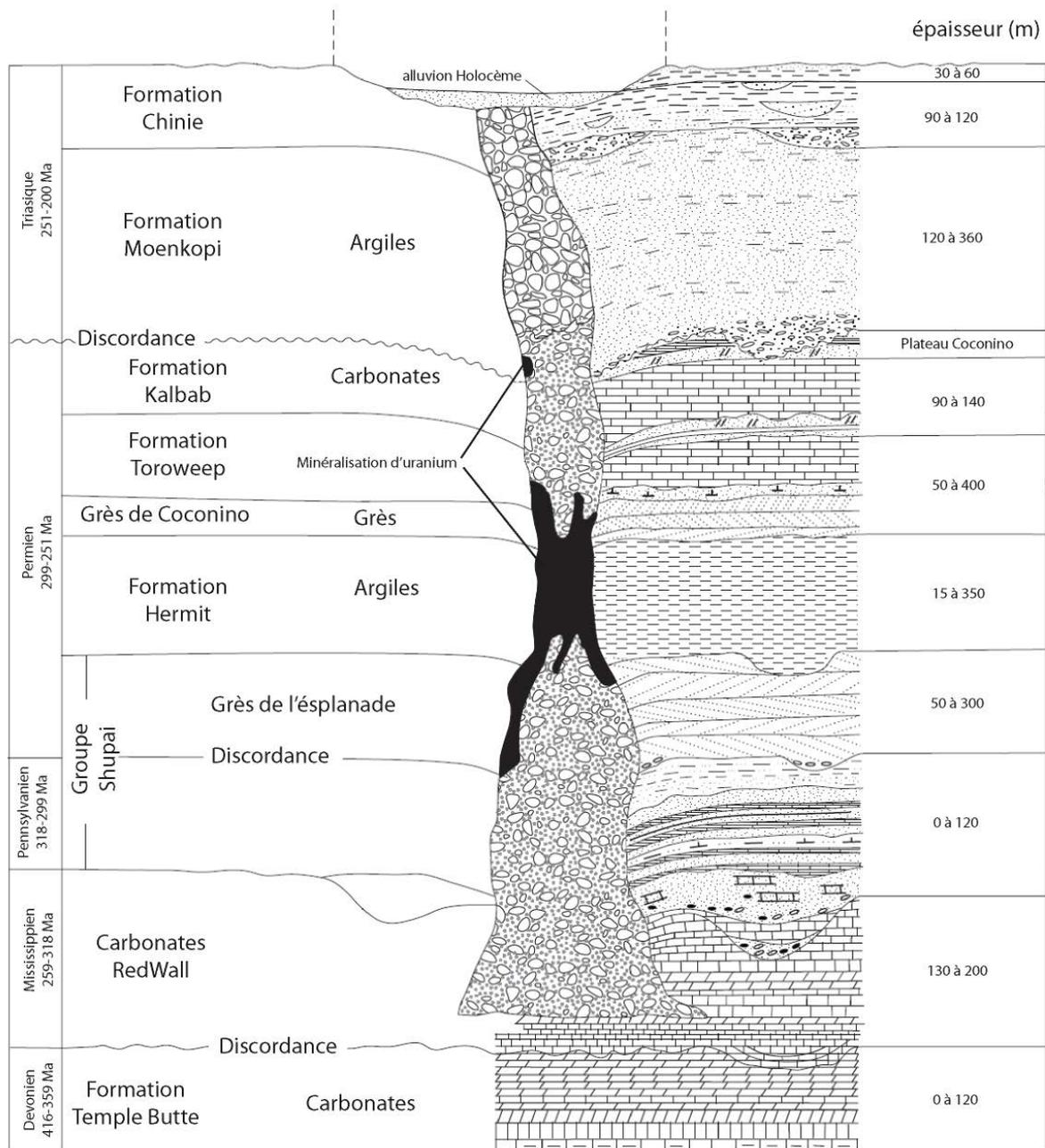


Fig. IV.61 : Caractéristiques et géologie générale des pipes bréchifiés de la région du Grand Canyon de l'Arizona (Figure modifié de Wenrich et al., 1996)

Wenrich et Sutphin (1989) décrivent cinq phases de dépôt dans les pipes bréchifiés d'Arizona, les trois premières étant similaires aux minéralisations présentes dans les gisements de type MVT (Mississippi Valley Type) caractérisées par l'apport en phase 1 de minéraux carbonatés et sulfurés, en phase 2 de minéraux riches en Ni, Co, As, Fe et S, et en phase 3 de minéraux riches en Cu, Fe, Zn et Pb. La phase 4, dépôt proprement dit d'oxyde d'uranium est unique à ces pipes bréchifiés au sens où aucune minéralisation d'uranium n'est observée dans les dépôts de type MVT. La phase 5 est marquée par des altérations tardives supergènes caractérisées par le développement de malachite et goethite.

Sur les échantillons étudiés (et de manière général dans les pipes minéralisés (Wenrich et Sutphin 1989), l'oxyde d'uranium se présente en remplacement du ciment calcitique ou en remplissage des vides interstitiels entre les grains de quartz clastiques. La morphologie de l'oxyde d'uranium peut être variable, allant de sphérules différenciées comme sur l'échantillon de Hack2 et Kanab North (Fig. IV.62) à du remplissage irrégulier et sans forme propre comme sur l'échantillon de Pinenut ou de Sage, d'Orphan ou même d'Hermit (Fig. IV.62).

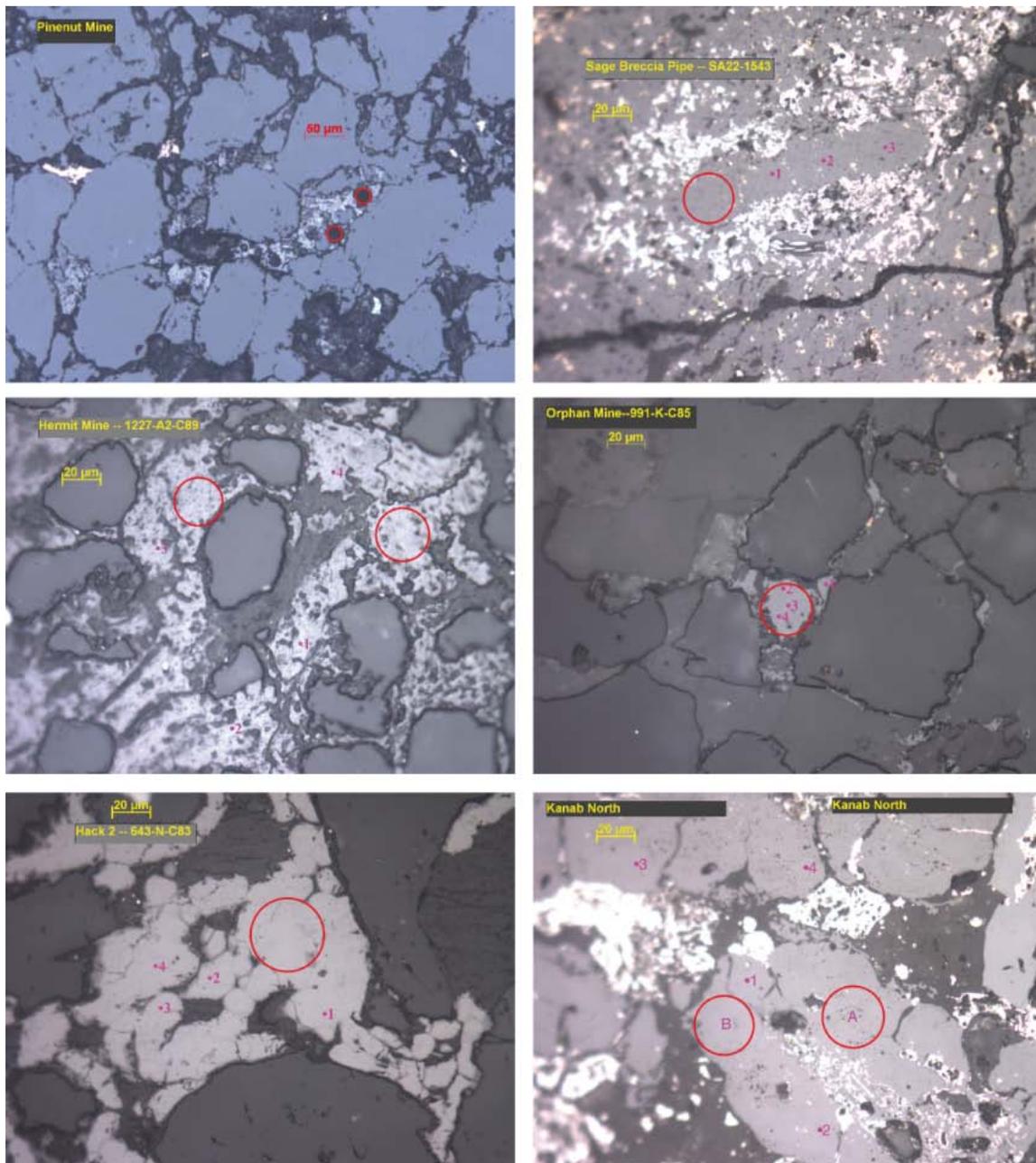


Fig. IV.62 : Photographie en lumière réfléchie de six échantillons provenant de six pipes différents. Les points roses représentent les analyses réalisées à la microsonde électronique et les cercles rouges les analyses réalisées en LA-ICP-MS. Pinenut (haut, gauche); Sage (haut droite); Hermit (milieu gauche); Orphan (milieu droite); Hack2 (bas gauche) et Kanab North (Bas droite).

4.c. Résultats

4.c.1. Analyses des éléments majeurs

Les résultats des analyses des éléments majeurs, réalisées par Karen Wenrich à l'aide d'une microsonde électronique, sur les uraninites de sept pipes minéralisés, ont été reportés dans le Tableau IV.32.

Les moyennes et erreurs ont été calculées en utilisant tous les points d'une même zone analysée. Le point situé à 11% de CaO (Fig. IV.63) obtenu sur la zone 2 (Z2, Tableau IV.32) du gisement d'Orphan n'a pas été pris en compte pour le calcul de la moyenne et de l'erreur, cette valeur s'écartant trop de la moyenne générale de la zone, elle peut être due à une inclusion de carbonates. L'analyse indiquant 3,5 % de SiO₂ (Fig. IV.63) de la zone 1 du gisement de Pinenut n'a pas non plus été prise en compte. Cette valeur de SiO₂ est corrélée avec une valeur plus faible en UO₂ que les autres analyses de la zone, ce point d'analyse peut correspondre à un mélange localisé avec un pôle coffinite.

On remarque en premier lieu que le bouclage général (Total) est différent en fonction des gisements considérés. Le total (en % d'oxydes) est très proche de 95 % ou est supérieur à cette valeur pour les gisements de Pigeon (94 à 96 % d'oxyde), Hack2 (97 à 98% d'oxydes) et Kanab North (99% d'oxyde). Les autres gisements montrent des valeurs comprises entre 90 et 95% d'oxydes avec parfois certaines zones en dessous de 90% d'oxydes, zone 2 de Pinenut et zone 2 d'Hermit. Il est possible que les phases analysées soit particulièrement oxydées (UO₃ au lieu de UO₂) et/ou hydraté.

La zone 2 d'Hermit dont le total est inférieur à 90% poids, présente les plus faibles teneurs en UO₂, 71% poids, et la plus forte teneur en SiO₂, 8,25% poids. Cette zone représente probablement un mélange avec un pôle coffinite.

Les éléments majeurs, U, Pb, Si et Ca

Les concentrations en uranium sont en corrélation avec les bouclages. Plus les concentrations en UO₂ sont élevées plus le bouclage approche de 100%. Ceci conforte l'hypothèse que les analyses à faible bouclage représentent probablement des zones altérées. Les gisements de Kanab North, Hack2 et Pigeon montrent des concentrations en UO₂ comprises entre 86,8 et 90 % poids, alors que les autres gisements montrent des concentrations comprises entre 78,7 et 84% (sans compter sur la zone 2 d'Hermit qui présente des concentrations en UO₂ de 71,6 % poids)

Les concentrations en PbO sont élevées dans les gisements de Kanab North (1,28 à 1,75 % poids) et Hack2 (1,28 et 1,36 % poids). Hormis ces deux gisements, PbO₂ est observé en limite de détection pour le gisement d'Orphan (0,46 à 0,52 % poids) et, est sous la limite de détection (0,25 % poids de PbO) pour tous les autres gisements.

Les rapports PbO sur UO₂ ont été calculés en gardant les chiffres sous la limite de détection de PbO à la microsonde pour les représentations de la Fig. IV.63. Tous les points qui présentent des rapports PbO/UO₂ inférieurs à 0,004 (les gisements de Sage, Pinenut, Orphan et Pigeon) ne sont donnés qu'à titre indicatif afin de pouvoir comparer la répartition des autres éléments entre les différents gisements.

Les concentrations en CaO varient entre 2 et 5% poids pour tous les échantillons (sans compter l'analyse à 11% poids de CaO obtenu sur la zone 2 d'Orphan).

SiO₂ est concentré à plus de 1,5 % poids dans les zones 1 et 3 d'Hermit (sans compter la zone 2 probablement représentative d'un mélange avec un pôle coffinite).

Hormis le gisement d'Hermit, des concentrations notables en SiO₂ sont présentes dans les gisements de Pinenut (entre 0,8 et 1,8 % poids) et Sage (entre 0,7 et 1,1 % poids) les autres gisements montrent des concentrations systématiquement inférieures à 0,7 % poids.

Les autres éléments

D'autres éléments ont été analysés par microsonde sur les gisements de Sage, Orphan, Hermit, Kanab North, Hack2 et Pigeon :

Les concentrations en MgO sont souvent sous la limite de détection (Sage, Kanab North et Hack2) ou très proches et ne dépassent jamais 1% poids.

Le vanadium ne s'observe presque que sur le gisement d'Hermit à de faibles concentrations.

Le titane est présent en concentration significative, comprise entre 1 et 2% poids sur les 3 zones d'Hermit, la zone 1 de Pinenut et la zone 2 d'Orphan. Il est cependant observé (au dessus des limites de détection) à de faibles concentrations sur toutes les zones de Sage, Pinenut et Orphan.

P₂O₅ est présent à environ 1% poids pour les trois zones d'Hermit. Il est cependant observé sur tous les autres gisements à moins d'1% poids.

Ces concentrations plus élevées en P₂O₅ SiO₂ TiO₂ et V₂O₃ peuvent également appuyer l'hypothèse de mélange des pechblendes d'Hermit non seulement avec un pôle coffinite mais aussi avec des oxydes de titane vanadium.

La présence de soufre est très remarquable essentiellement dans la zone 2 de Sage où la concentration en soufre (exprimé sous forme SO₂) atteint 3,1 % poids.

Le fluor est présent entre 0,9 et 1,7 % poids dans les gisements de Kanab North, Hack2 et Pigeon, mais est sous la limite de détection (0,8 % poids environ) pour tous les autres gisements.

L'arsenic présente exactement le comportement inverse du fluor. Il est présent entre 2,5 à 3% poids d'As₂O₃ dans le gisement de Sage, entre 1,4 et 1,6 % poids dans les gisements d'Orphan et Hermit et ne s'observe qu'en faible concentration pour les gisements de Hack1 et Pigeon (0,35 à 0,5 % poids). Il est sous la limite de détection (0,3 % poids) pour le gisement de Kanab North.

			SiO2	P2O5	SO2	CaO	TiO2	V2O3	FeO	As2O3	F	MgO	PbO	UO2	Total	nbr
Sage	Z1	M	1,10	0,34	0,95	2,95	0,22	<LDD	0,65	3,01	<LDD	<LDD	<LDD	81,3	92,0	[7]
		±	0,41	0,03	0,31	0,32	0,04		0,10	0,43				0,9	0,8	
	Z2	M	0,70	0,36	3,13	4,70	0,18	<LDD	2,42	2,63	<LDD	<LDD	<LDD	78,7	94,2	[6]
		±	0,09	0,06	1,18	0,12	0,05		0,98	0,34				1,3	2,8	
Pinut	Z1	M	0,84	ND	ND	2,66	1,46	ND	0,37	ND	ND	0,12	<LDD	84,5	90,3	[11]
		±	0,64			0,37	0,42		Val			0,02		0,6	1,0	
	Z2	M	1,83	ND	ND	4,23	0,75	ND	0,39	ND	ND	0,15	<LDD	81,2	89,4	[10]
		±	0,96			0,42	0,22		0,11			0,06		2,2	1,6	
Orphan	Z1	M	0,27	0,75	0,14	3,60	0,50	<LDD	0,52	1,60	<LDD	0,20	0,46	82,6	90,9	[4]
		±	0,16	0,07	0,03	0,22	0,03		0,13	0,11		Val	0,10	0,5	0,5	
	Z2	M	0,31	0,72	<LDD	4,46	1,10	<LDD	0,70	1,38	<LDD	0,12	0,52	79,2	91,0	[4]
		±	0,05	0,06		0,11	0,07		0,10	0,28		0,02	0,13	0,8	2,8	
Hermit	Z1	M	1,90	1,10	0,35	2,19	1,93	0,53	<LDD	1,61	<LDD	0,16	<LDD	82,9	93,5	[4]
		±	0,46	0,04	0,07	0,08	0,05	0,14		0,13		0,02	<LDD	0,9	0,6	
	Z2	M	8,54	0,85	0,22	2,33	1,50	0,42	<LDD	0,75	<LDD	0,66	<LDD	71,6	87,8	[4]
		±	2,25	0,13	0,02	0,69	0,14	Val		0,30		0,12	<LDD	4,0	3,1	
	Z3	M	2,01	1,17	0,14	3,56	1,69	0,51	<LDD	1,54	<LDD	0,21	<LDD	80,3	92,0	[4]
		±	0,26	0,08	0,04	0,04	0,03	0,13		0,06		0,02	<LDD	0,7	0,5	
Kanab	Z1	M	0,52	0,26	0,11	4,68	<LDD	<LDD	0,32	<LDD	0,84	<LDD	1,66	90,47	98,77	[4]
		±	0,05	0,06	Val	0,19			0,01		Val		0,35	0,70	0,72	
	Z2	M	0,58	0,28	0,14	4,55	<LDD	<LDD	0,41	<LDD	0,96	<LDD	1,85	90,18	99,12	[4]
		±	0,11	0,03	Val	0,24			0,05		0,14		0,34	0,40	0,44	
	Z3	M	0,47	0,32	<LDD	4,96	<LDD	<LDD	0,37	<LDD	1,09	<LDD	1,28	90,35	99,34	[4]
		±	0,02	0,11		0,39			Val		0,26		0,41	0,71	0,34	
Hack2	Z1	M	0,25	0,26	<LDD	4,38	<LDD	0,36	0,39	0,37	1,26	<LDD	1,28	89,3	97,5	[4]
		±	0,03	0,05		0,27		Val	0,02	Val	Val		0,15	0,5	0,7	
	Z2	M	0,31	0,28	<LDD	4,13	<LDD	0,47	<LDD	0,35	1,31	<LDD	1,36	89,8	98,0	[4]
		±	0,04	0,07		0,40		Val		Val	Val		0,17	1,5	1,5	
	Z3	M	0,33	0,30	<LDD	3,99	<LDD	0,39	0,38	0,42	1,22	<LDD	1,38	89,7	97,7	[4]
		±	0,05	Val		0,22		Val	Val	Val	Val		0,25	0,9	0,2	
Pigeon	Z1	M	0,70	0,78	<LDD	4,11	0,16	<LDD	<LDD	0,47	1,50	0,13	<LDD	86,8	94,4	[4]
		±	0,24	0,12		0,40	0,02			0,09	0,45	Val		0,8	1,4	
	Z2	M	0,41	0,75	<LDD	4,29	0,19	<LDD	<LDD	0,51	1,67	0,12	<LDD	87,4	96,0	[7]
		±	0,16	0,05		0,18	0,04			0,11	0,25	0,01		1,1	1,2	

Tableau IV.32 : Composition chimique en poids % des uraninites réalisées par sonde électronique, M= moyenne, ±.=erreur relative, nbr= nombre d'analyses utilisées pour le calcul de la moyenne et de l'erreur relative, Val= nombre de valeur insuffisant, la moyenne de la zone correspondante ne présente alors qu'une seule analyse localisée au dessus de la limite de détection, <LDD= inférieur à la limite de détection.

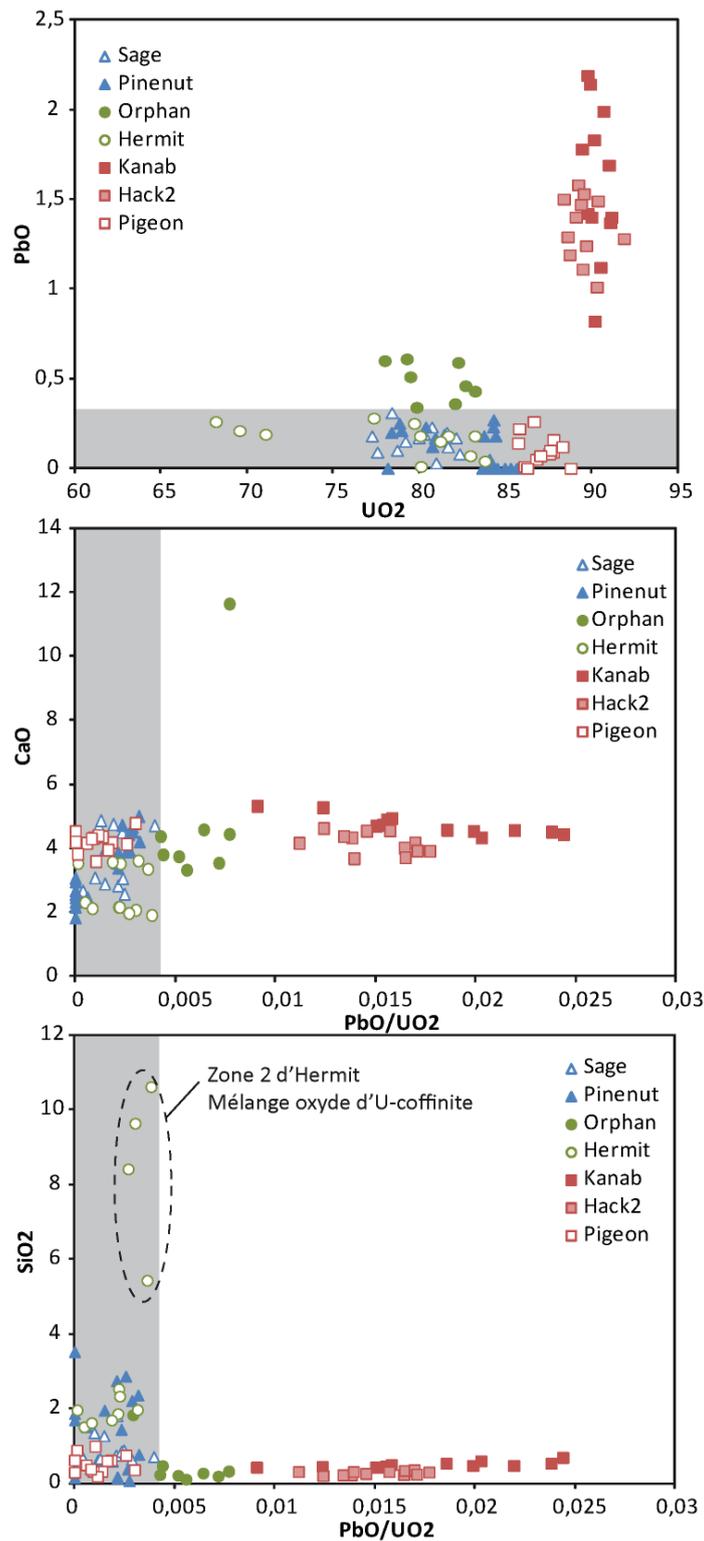


Fig. IV.63 : Diagrammes binaires des concentrations en poids % dans les uraninites A) PbO versus UO₂. B) CaO versus PbO/UO₂. C) SiO₂ versus PbO/UO₂. Les couleurs utilisées sont les mêmes que celles utilisées dans la table 2. La zone grisée représente les analyses où le plomb est sous la limite de détection, les analyses localisées dans ces zones ne sont données qu'à titre indicatif pour comparaison des concentrations relatives des autres éléments.

4.c.2. Âges chimiques

Les analyses du plomb et de l'uranium réalisées à l'aide de la microsonde électronique ont permis de déterminer des âges chimiques (Cf Chapitre 2) pour les gisements d'Orphan, Kanab North et Hack2 (Fig. IV.64).

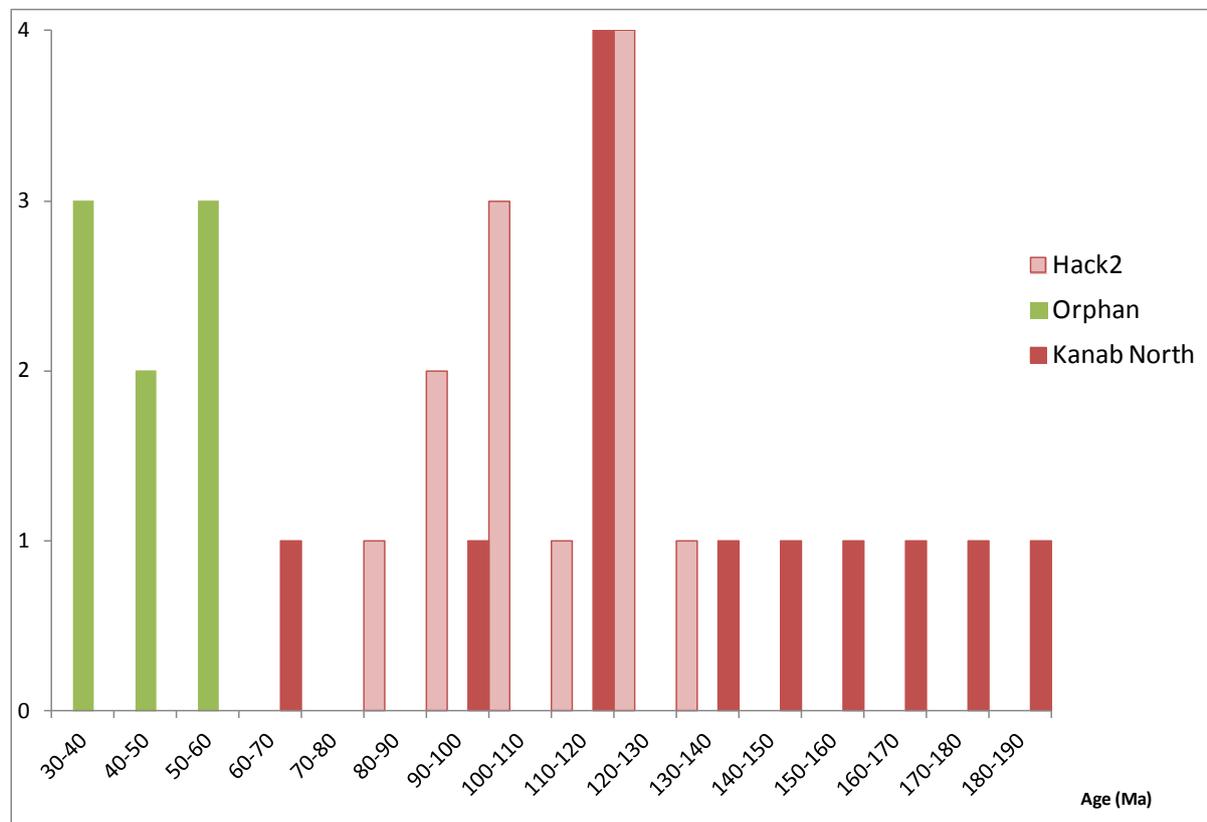


Fig. IV.64 : Age chimique obtenu à partir des analyses EPMA en U-Pb pour les oxydes d'uranium d'Orphan, Hack2 et Kanab North.

Deux gammes d'âge se différencient, la première entre 30 et 60 Ma représentée par Orphan, et la deuxième entre 90 et 140 Ma représentée par Hack2 et Kanab North. Les teneurs en plomb des autres gisements étaient sous la limite de détection en EPMA (donc inférieur à 0,3 % poids d'oxydes).

Ces âges sont clairement inférieurs à tous les âges absolus obtenus sur ces gisements ou sur d'autres (Ludwig et Simmons, 1992).

Deux choses peuvent être retenues :

- 1) L'ensemble des gisements étudiés sont marqués par un lessivage du plomb plus ou moins prononcé en fonction des pipes qui induit un rajeunissement des âges chimiques calculés.
- 2) Deux groupes d'âge sont clairement distinguables. Un premier groupe marqué par de très faibles teneurs en plomb (proche ou sous les limites de détection en EPMA) est représenté par la majorité des gisements. Un deuxième groupe dont les teneurs en plomb sont plus importantes est représenté par Hack2 et Kanab North

4.c.3. Analyse des terres rares

Les concentrations en terres rares obtenues par LA-ICP-MS sont reportées dans le Tableau IV.33. Le nombre d'analyses par échantillon dépend de la taille des uraninites analysées. Les incertitudes pour chaque analyse varient de 30 à 70 % en fonction des analyses, des éléments et des diamètres considérés. Les reproductibilités varient entre 3 et 30 % environ pour les analyses réalisées sur un même échantillon d'uraninite.

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites obtenus sur les sept échantillons peuvent être classés dans trois groupes différents selon des critères de fractionnement. Pinenut présente des similarités avec Sage ce qui constitue un premier groupe. Orphane et Hermit forment un second groupe, et enfin Kanab North, Hack 2 et Pigeon appartiennent à un troisième groupe.

Le premier groupe, représenté par les pipes Sage et Pinenut, montre des teneurs globalement plus élevées en ETR (Σ ETR comprise entre 2600 et 4600 ppm) et un enrichissement en ETR légères en forme de cloche avec un fort fractionnement d'ETR lourdes (Tb_n/Yb_n compris entre 3 et 5) et de très faibles teneurs en La (Fig. IV.65, A). Bien que cette forme ressemble à celles obtenues sur les spectres des gisements de type discordance, l'enrichissement est centré sur les terres rares légères, sur Nd et Sm (Sage) ou Eu et Gd (Pinenut) alors que l'enrichissement est centré sur Gd, Tb, Dy dans le cas sur des oxydes d'uranium des gisements de type discordance de l'Athabasca.

Le deuxième groupe, est représenté par Orphan et Hermit, qui présentent des teneurs globalement plus faibles (Σ ETR comprises entre 900 et 2200 ppm), un fractionnement important et assez régulier de toutes les ETR lourdes sauf La (Ce_n/Yb_n compris entre 5 et 8) et un appauvrissement en La par rapport aux autres terres rares (Fig. IV.65, B).

Le troisième groupe représenté par Kanab North, Hack 2 et Pigeon montre les teneurs totales en ETR les plus faibles (Σ ETR comprises entre 400 et 800 ppm), un fractionnement global des spectres très faible (La_n/Yb_n compris entre 2 et 3), un faible enrichissement en terres rares légères ($La_n/Sm_n \approx 2$) (Fig. IV.65, C) et des teneurs normalisées aux chondrites les plus basses pour Sm et Eu.

La comparaison des domaines de variation des spectres en terres rares de Kanab North et Pinenut montre les variations les plus extrêmes de fractionnement des terres rares pour les gisements de type breccia pipe (Fig. IV.65, D).

	n°		Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR
Sage	1	Moyenne	2298	52	399	126	895	577	190	805	116	563	88	192	19	101	12	4135
		±	900	22	157	52	359	227	91	323	44	242	34	74	7	43	5	
	2	Moyenne	2382	52	425	129	938	595	192	855	124	589	91	206	20	108	13	4336
		±	769	17	134	43	311	205	64	295	42	212	32	86	7	44	4	
	3	Moyenne	2517	52	407	126	927	592	187	849	120	598	91	206	19	105	12	4291
		±	835	18	141	45	331	211	66	305	42	221	32	73	7	40	5	
	4	Moyenne	2505	52	407	126	928	588	188	837	121	583	89	199	20	104	12	4254
		±	881	19	142	46	339	227	67	320	45	228	33	76	8	41	5	
Pinenut	1	Moyenne	1137	24	765	260	1502	499	158	518	75	396	62	137	16	98	9	4519
		±	352	14	274	103	479	162	52	173	22	131	21	48	6	38	4	
	2	Moyenne	1175	28	841	267	1531	514	160	514	75	407	60	140	16	94	9	4657
		±	498	15	487	127	673	233	71	224	30	181	25	62	8	43	4	
	3	Moyenne	686	11	431	148	875	298	93	320	45	241	35	82	9	54	5	2645
		±	295	6	200	63	377	131	41	142	19	103	15	36	4	24	3	
	4	Moyenne	715	33	517	158	843	276	83	309	41	224	33	73	8	48	5	2652
		±	277	36	210	81	338	124	37	139	18	94	15	33	4	24	3	
Orphan	1	Moyenne	231	85	330	65	292	72	17	57	10	51	10	26	3	23	3	1043
		±	73	29	106	24	107	28	7	28	4	23	4	11	2	14	2	
	2	Moyenne	269	86	298	57	250	60	16	60	8	48	9	25	3	19	2	940
	±	106	35	119	22	100	25	7	27	4	21	4	10	1	10	1		
Hermit	1	Moyenne	324	160	922	124	510	94	26	116	16	89	14	37	5	28	3	2144
		±	121	58	334	46	195	42	11	50	6	34	6	17	2	13	2	
	2	Moyenne	316	160	919	121	501	90	27	110	16	85	15	36	4	28	3	2115
		±	162	83	458	61	254	47	15	59	8	45	8	19	3	17	2	
	3	Moyenne	243	123	676	93	384	74	21	88	13	69	12	28	4	23	2	1612
		±	164	87	462	66	276	51	14	64	9	48	9	22	3	18	2	
	4	Moyenne	254	121	706	98	416	82	24	101	14	82	14	35	4	24	3	1725
		±	182	88	503	70	296	61	18	71	11	60	10	26	3	18	2	
	5	Moyenne	260	116	710	97	411	82	25	100	15	86	14	34	4	24	3	1721
		±	119	57	334	48	208	45	12	53	8	41	8	19	3	16	2	
Kanab North	1	Moyenne	339	96	273	32	133	25	9	40	8	51	11	33	4	27	4	746
		±	116	33	92	12	48	12	4	17	3	20	5	15	2	13	2	
	2	Moyenne	341	87	264	31	124	24	8	43	7	48	11	33	4	29	4	717
		±	129	33	103	12	51	13	4	20	3	19	5	14	2	13	2	
	3	Moyenne	350	90	262	31	125	23	8	42	7	51	11	32	4	27	4	719
		±	156	41	118	14	60	14	4	20	4	24	5	16	2	15	2	
	4	Moyenne	361	97	262	30	119	25	9	44	7	52	11	32	4	27	4	724
		±	174	49	127	15	59	14	5	22	4	26	6	16	3	14	2	
	5	Moyenne	354	90	255	31	121	24	9	43	8	51	12	34	4	30	4	713
		±	96	26	72	9	37	11	3	16	3	17	4	11	2	11	2	
	6	Moyenne	334	83	246	30	114	23	8	38	7	50	11	31	4	28	4	678
		±	97	24	69	9	37	10	4	15	2	17	4	10	2	11	2	
Hack2	1	Moyenne	219	61	196	17	71	10	3	25	2	14	3	9	1	5	1	419
		±	69	21	67	6	27	6	2	10	1	7	2	4	1	3	1	
	2	Moyenne	340	53	245	26	116	20	6	42	5	31	7	18	2	12	2	587
		±	100	21	77	9	42	10	3	18	2	14	3	8	1	6	1	
	3	Moyenne	354	52	249	26	118	21	7	45	6	32	8	21	2	12	2	601
		±	231	37	165	18	75	14	5	32	4	22	5	15	2	9	2	
	4	Moyenne	299	55	229	22	103	18	5	37	5	27	6	17	2	10	2	536
		±	162	31	122	12	54	13	3	23	3	16	4	10	1	7	1	
Pigeon	1	Moyenne	439	54	164	19	91	19	5	37	5	32	7	20	3	15	3	475
		±	226	27	82	11	48	12	3	23	3	20	4	12	2	11	2	
	2	Moyenne	387	55	155	18	83	17	5	36	5	31	7	20	2	15	3	453
		±	111	16	46	6	28	7	2	15	2	12	3	8	1	7	1	
	3	Moyenne	397	54	154	18	81	18	5	35	5	30	8	21	2	15	3	448
		±	192	28	77	9	42	10	3	21	3	18	4	11	2	9	2	

Tableau IV.33 : Concentration en terres rares (ppm) dans les uraninites des pipes d'Arizona analysées par LA-ICP-MS. Chaque moyenne et son erreur représente les concentrations en ETR pour un cratère d'ablation.

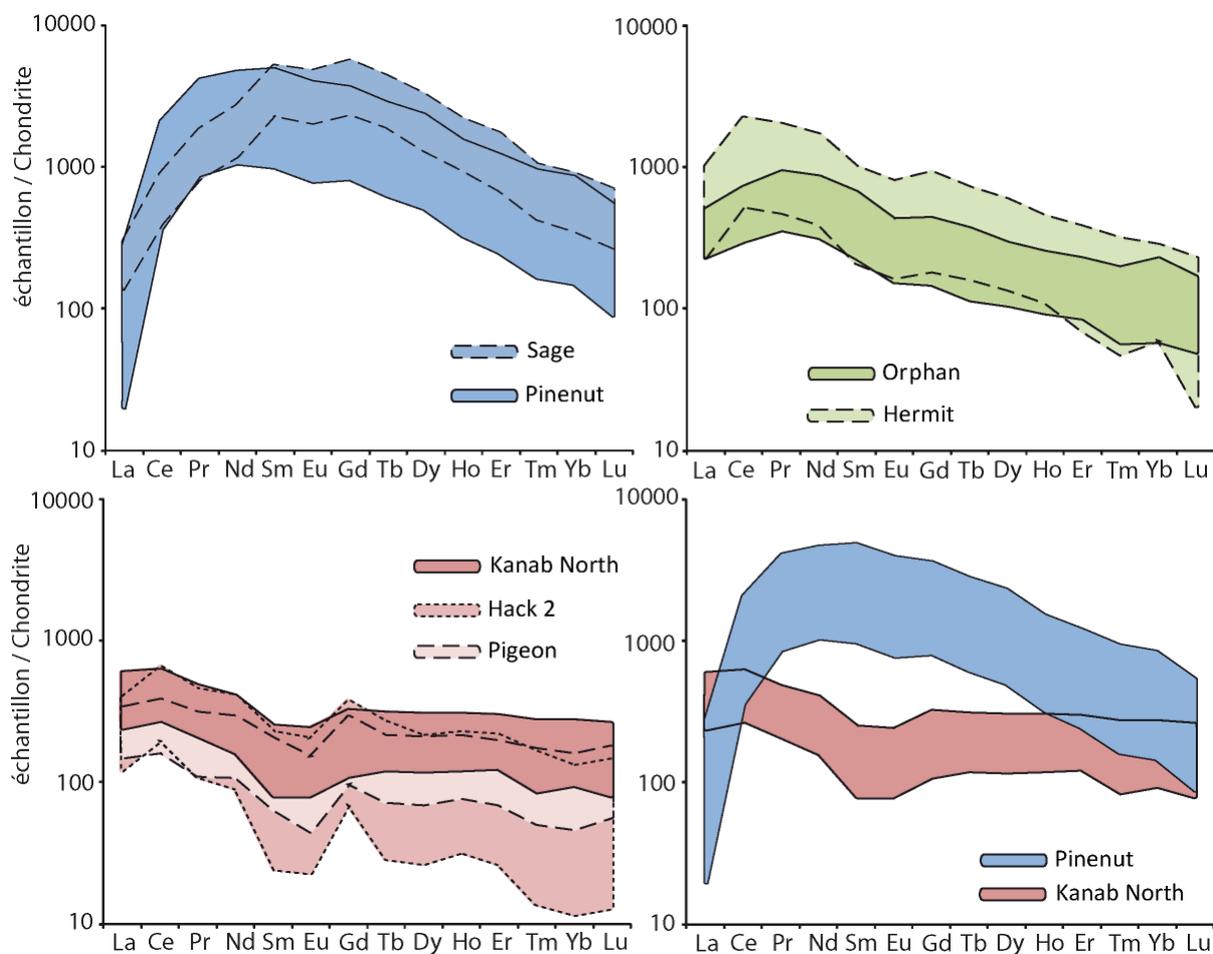


Fig. IV.65 : Variation des concentrations en ETR des uraninites des pipes d'Arizona visualisées sur les spectres normalisés aux chondrites. A) Sage et Pinenut, B) Hermit et Orphan, C) Kanab North, Hack2 et Pigeon. D) superposition des domaines pour les spectres de Kanab North et Pinenut. Chaque domaine coloré représente le domaine de variation du spectre pour chaque pipe en incluant les incertitudes de mesures.

Le diagramme représentant le fractionnement en terres rares légères (La/Sm) par rapport au fractionnement en terres rares lourdes (Tb/Yb) met bien en évidence les différences existant entre les différents gisements de type breccia pipe (Fig. IV.66, A). Kanab North, Hack2 et Pigeon montrent un faible fractionnement en terres rares lourdes (Tb/Yb entre 1 et 2) et un fractionnement positif en terres rares légères (La/Sm > 1,5), alors que Sage et Pinenut montrent un fractionnement en terres rares lourdes très fort (Tb/Yb supérieur à 3) et un fractionnement en terres rares légères très inférieur à 1 (La/Sm < 0,01). Les échantillons d'Orphan et Hermit montrent un comportement intermédiaire.

L'anomalie négative en Eu plus marquée pour Hack2 et Pigeon est uniquement due au fait que ces gisements montrent une anomalie positive en Gd (utilisé dans le calcul de l'anomalie en Europium, $Eu/E^* = 2 \cdot Eu_n / (Sm_n + Gd_n)$). L'anomalie en Eu ne permet pas de faire des distinctions significatives. En revanche, les concentrations globales en terres rares sont très variables (Fig. IV.66, B). Kanab North, Hack 2, et Pigeon montrent de faibles concentrations globales, inférieures à 1000 ppm, alors que Pinenut et Sage montrent des plus fortes concentrations, supérieures à 2500 ppm. les échantillons d'Orphan et Hermit montrent des concentrations globales intermédiaires entre 1000 et 2500 ppm.

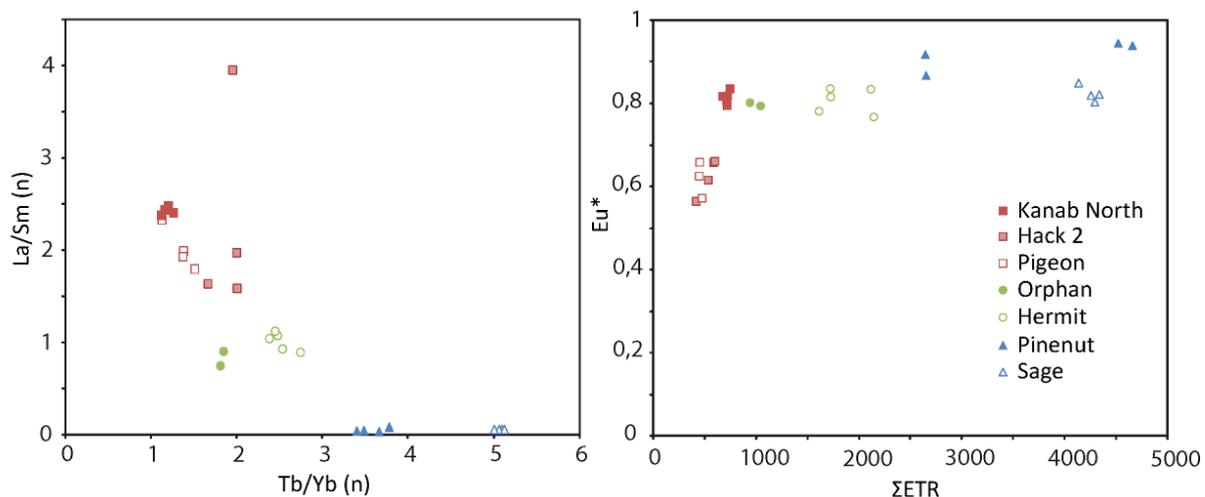


Fig. IV.66 : La_n/Sm_n versus Tb_n/Yb_n montrant le fractionnement des terres rares légères en fonction de celui des lourdes, pour les sept pipes étudiées. (n)= valeurs normalisées aux chondrites. B) Anomalie en europium en fonction de la concentration globale en terres rares.

4.d. Discussion

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites permettent de regrouper le gisement selon trois groupes :

- 1) Les oxydes d'uranium les moins riches en ETR, et qui présentent un faible fractionnement global du spectre, sont représentés par les pipes de Kanab North, Hack2 et Pigeon.
- 2) Les oxydes d'uranium les plus riches en ETR, et dont le fractionnement du spectre montre une forme « en cloche » similaire à celle obtenue sur les gisements de type discordance mais centré sur Sm, Eu et Gd au lieu de Tb, Dy, sont représentés par les pipes de Sage et Pinenut.
- 3) Les oxydes d'uranium présentant des concentrations en terres rares intermédiaires entre les deux groupes précédents sont représentés par les pipes d'Hermit et Orphan.

4.d.1. *Hack2, Kanab North et Pigeon*

Sur une carte de localisation géographique des différents pipes (Fig. IV.60), on constate que Hack2 Kanab North, et Pigeon sont relativement proches les uns des autres, 10 à 30 km environ les séparent. Ils semblent être situés le long d'une même structure N45°E (Wenrich et Sutphin 1989) dans la partie la plus NE du district minéralisé et leurs genèses peuvent donc résulter de la circulation d'un même fluide. Cependant, les gisements de Hermit et Pinenut localisés à plus ou moins 10 à 15 Km respectivement au nord et au sud du gisement de Hack2., ont des signatures en terres rares différentes.

Ces trois gisements sont ceux qui présentent les plus grandes plages d'oxydes d'uranium sur lesquels on peut parfois observer des formes sphéroïdales automorphes, contrairement aux autres gisements où l'oxyde d'uranium montre des plus petites plages interstitielles sans formes propres.

Ces 3 gisements présentent les concentrations en UO₂ les plus élevées, cependant les gisements de Hack2 et Kanab North se différencient également par des plus fortes teneurs en plomb. Les âges chimiques obtenus d'environ 120 Ma restent cependant inférieurs aux âges connus sur ces gisements (supérieurs à 200 Ma, Ludwig et Simmons, 1992) indiquant une perte de plomb tardive. Cette perte à peut être été plus marquée sur le gisement de Pigeon pour lequel les concentrations en plomb sont très faibles.

Les concentrations en silice sont plus basses pour ces trois gisements par rapport aux autres. Mais la différence reste faible. Cependant on peut constater que le fluor est systématiquement observé sur ces trois gisements avec des concentrations de l'ordre de 1 à 1,7 % poids alors qu'il est sous la limite de détection pour les autres gisements.

Les oxydes d'uranium de Kanab North, Pigeon et Hack2 ont des teneurs faibles en terres rares et des spectres voisins de ceux des roches sédimentaires suggérant des fluides peu complexant de basse température ne modifiant pas fortement la signature ETR des roches percolées.

4.d.2. *Pinenut et Sage*

Le gisement de Pinenut est localisé à 10 Km du gisement de Hack2 et le gisement de Sage se situe à près de 100 Km au sud de Pinenut, sur l'autre rive du Rio Colorado. En revanche on peut constater que le Rio Colorado suit une structure orientée N45° entre ces deux pipes sur une distance d'environ 80 km. Les gisements de Pinenut et Sage se situent à environ 40 Km de part et d'autre de cette structure N45° marquée par le Rio Colorado.

Les teneurs très faibles en plomb de ces gisements laissent supposer un départ important de plomb radiogénique, pouvant correspondre à une recristallisation à basse température de ces minéraux.

Le fluor n'y est pas observé (Tableau IV.32). En revanche, l'arsenic y est présent en quantité significative (supérieure à 1,5 % poids d'oxydes). La silice est légèrement plus concentrée dans ces gisements.

De plus, les oxydes d'uranium de ces gisements sont beaucoup plus riches en terres rares et présentent des spectres en cloche suggérant des fluides beaucoup plus complexant comme les fluides très salés des gisements de type discordance (Richard et al, 2012). Des salinités communes supérieures à 19% éq. NaCl ont été décrites pour les fluides des dolomites et sphalérites des gisements de Hack2, Kanab, Orphan. Malheureusement les études d'inclusions fluides accessibles ne permettent pas de différencier clairement les différents pipes étudiés, ni si un ou plusieurs fluides ont été observés. La modification de la position 'de la cloche' sur les ETR légères au lieu de lourdes peut résulter de différences de chimie de fluides. Par exemple, les fluides des gisements de type discordance sont très acides, alors que ceux des pipes doivent être relativement neutres ou alcalins du fait de leur équilibre probable avec les formations carbonatées dans les karsts.

4.d.3. Hermit et Orphan

Le gisement d'Hermit se situe à environ 10 Km de la structure qui intercepte les pipes de Hack2, Kanab North et Pigeon. En revanche Orphan, qui montre la même signature en ETR, est situé à près de 100 Km au sud d'Hermit. On peut constater que ces deux gisements se répartissent de part et d'autre de la structure N45° marquée par le Rio Colorado, à environ 60 à 80 Km de distance.

Les analyses en éléments majeurs et traces d'Hermit montrent des enrichissements en silice, phosphate, titane vanadium et même arsenic qui ne s'observent pas toujours dans les autres gisements. De plus certaines corrélations laissent penser que les zones analysées représentent un mélange d'oxydes d'uranium avec un pôle coffinite.

Quelques détails peuvent toutefois être relevés. Les oxydes d'uranium des gisements d'Hermit et d'Orphan ont des teneurs en ETR totales et des spectres avec des fractionnements très proches de ceux de Sage et Pineut suggérant également l'action de fluides relativement salés, mais peut être plus dilués que les précédents. Cette hypothèse est soutenue par les quantités intermédiaires en arsenic (plus concentré que Hack2, Kanab North et Pigeon, mais moins concentré que Sage).

4.d.4. Comparaison

Les âges connus sur ces gisements (Ludwig et Simmons, 1992) montrent clairement deux phases de minéralisation à 200 et 260 Ma. Les analyses en plomb permettent aussi de distinguer deux événements.

Certaines études (Gornitz et Kerr 1970, Gornitz et al. 1988) mettent en évidence deux dépôts d'uranium distincts au sein d'un même pipe (Orphan). Un premier dépôt précoce d'oxyde d'uranium botroïdal, qui semble très peu observé dans les autres pipes. Puis une seconde génération tardive en association avec de l'hématite. Pour les autres minéraux, les auteurs considèrent que les paragenèses rencontrées sont similaires entre tous les pipes. Il est possible que ces générations d'oxydes d'uranium ne soient pas spécifiques au gisement d'Orphan et qu'elles se retrouvent dans d'autres pipes également.

Les études pétrographiques fournies par Karen Wenrich sur les échantillons étudiés ne permettent pas de définir si les uraninites représentent une même génération. D'ailleurs, les concentrations en PbO plus élevées dans les oxydes d'uranium sphéroïdales des pipes de Hack 2 et Kanab North suggèrent un âge plus vieux pour ces minéralisations qui seraient peut-être représentatives d'une génération plus précoce que les oxydes d'uranium sans plomb et xénomorphe des gisements de Pinenut et de Sage par exemple.

Aussi il est difficile de faire un rapprochement structural entre les pipes possédant des mêmes signatures. Cependant les études montrent que la répartition des pipes se fait le long de structures directrices (Wenrich, et Sutphin 1989). Ces structures peuvent être les vecteurs des fluides minéralisateurs. Les compositions chimiques de ces fluides (et donc leur potentiel minéralisateur) dépendront des interactions avec les couches traversées mais aussi peut-être, des distances parcourues. Par exemple, la structure N45° sur laquelle s'alignent les pipes de Hack2, Kanab North et Pigeon croise également des pipes qui semblent stériles (OFR-89-550).

Les différences de spectres de terres rares reflètent probablement des différences de composition chimique des fluides minéralisateurs qui ont déposé les oxydes d'uranium. Ces différences sont également observables sur les analyses de certains éléments traces (Arsenic et fluor notamment). Les salinités des fluides, accessibles dans la littérature, s'échelonnent entre 9 et 23 % éq. NaCl et sont obtenues dans les gisements de Hack2, Pigeon, Kanab North et Orphan (Wenrich et al. 2008). Ces données ne précisent pas si un ou plusieurs fluides sont impliqués dans les processus minéralisateurs, et aucun élément n'est donné quand à leurs compositions respectives. De plus, aucune donnée d'inclusion fluide n'a été obtenue sur les autres gisements (Pinenut, Hermit, Sage). Wenrich et al. (2008) émettent l'hypothèse d'un mélange entre un fluide réduit porteur de métaux de base qui percole à travers des couches calcaires, et des fluides oxydés, porteurs de cuivre et d'uranium.

Une étude pétrographique plus fine des minéralisations et des différentes générations pour chaque pipe, ainsi que des études microthermométriques d'inclusions fluides, couplée à d'avantage d'analyses par LA-ICP-MS sur les différentes générations permettrait d'apporter plus d'informations sur ces variations en signatures de terres rares des oxydes d'uranium.

4.e. Conclusion

Une discussion peut être ouverte quand à l'apport des analyses ponctuelles sur la caractérisation des modes de dépôts des gisements.

Pour les gisements de type discordance, les minéralisations à la discordance ou dans le bassin et les minéralisations incluses dans le socle ont des le début de leur exploration fait l'objet de plusieurs débat concernant des conditions de dépôts différentes en fonction des différentes localisations géologique (paragénèses différentes, altération différentes, mélanges de plusieurs fluides etc...).

L'apport des techniques d'analyses ponctuelles (LA-ICP-MS, SIMS) a permis de mettre en avant une signature en terres rares identique quelque soit la localisation géologique, géographique et l'âge des oxyde d'uranium considéré; supposant donc des conditions de dépôts peu variable aussi bien dans le temps que dans l'espace (pour le bassin d'Athabasca) (Cf. chapitre 3).

Par opposition, pour les brèches à pipe leur mode de formation, les lithologies traversés et les paragénèses observé, ont des le début laissé penser à des conditions de dépôts similaires pour l'ensemble des pipes bréchifiés dans lequel une minéralisation en uranium est observée.

L'apport des analyses des terres rares sur les uraninites par LA-ICP-MS permet de mettre en évidence des variations significatives dans les signatures en terres rares dans les uraninites, suggérant des variations des conditions de dépôts en fonction des différents pipes.

Trois signatures en terres rares différentes peuvent clairement être identifiées à partir de l'analyse des oxydes d'uranium de sept pipes différents.

Les spectres montrant les concentrations en terres rares les moins abondantes et les moins fractionnées représentent probablement une première génération de minéralisation précoce (teneur en plomb élevée), par des fluides peu complexant.

Les spectres montrant les concentrations en ETR les plus fortes et les fractionnements les plus forts représentent probablement une deuxième génération (teneur en plomb faible), ou un remaniement, déposée par des fluides salés.

Les spectres de formes intermédiaires résultent soit de la dilution du fluide salé (donc mélange de deux fluides) soit de l'évolution du fluide peu salé au contact des roches traversées.

Une étude détaillée des paléo circulations est nécessaire pour trancher entre les différentes hypothèses.

CHAPITRE V

SYNTHESE ET CONCLUSION

Les objectifs de cette thèse étaient doubles. D'une part calibrer un système d'ablation laser ICP-MS pour l'analyse *in situ* des éléments des terres rares dans les uraninites et les minéraux associés ; d'autre part permettre de répondre à certaines questions concernant la signification des signatures en terres rares observées dans les uraninites de certains gisements bien connus (type discordance) et moins bien connus (type magmatique, veines, et breccia pipe). Les principaux résultats sont synthétisés dans les prochains paragraphes.

1. Partie analytique

1.a. Utilisation de l'ablation laser ICP-MS

L'analyse *in situ* localisée permet de caractériser la chimie, à l'échelle du micromètre d'un échantillon pluriphasé supposé représenter un stade particulier d'un processus minéralisateur. Ainsi plusieurs signatures chimiques propres à plusieurs phénomènes peuvent être identifiées et caractérisées pour un seul échantillon. L'ablation laser couplée à un système d'analyse par ICP-MS est un outil de choix pour ce type d'analyse de faible concentration à l'échelle du micromètre.

Mais le caractère destructif de l'ablation laser ne permet pas de réaliser des analyses *a posteriori* exactement sur le même volume d'échantillon. De plus, le caractère polyphasé de la plupart des échantillons géologiques et en particulier d'intérêt métallogénique exige de bien connaître la texture de l'échantillon afin d'analyser le volume d'une seule phase minérale représentative d'un événement donné telle qu'une zone de croissance primaire, une zone d'altération ou encore une zone de recristallisation comme pour toutes les méthodes d'analyses chimiques localisées, l'ablation laser couplée à l'ICP-MS ne peut donc être utilisée qu'après une étude pétrographique détaillée.

C'est pourquoi nous proposons la procédure d'analyse suivante du contenu en terres rares des oxydes d'uranium et minéraux associés en couplant sur les oxydes d'uranium analyse chimique par LA-ICP-MS et datation isotopique U/Pb par microsonde ionique:

- Observation par microscopie optique pour définir les minéraux et les zones d'intérêt.
- Caractérisation de la texture par microscopie électronique à balayage des oxydes d'uranium pour déterminer les plages à analyser et les zones altérées à éviter, et la taille du diamètre d'ablation

- Détermination des concentrations en éléments majeurs par microsonde électronique de chaque zone à analyser. En effet, la concentration d'un élément majeur est utilisée comme standard interne. Cette étape n'est pas toujours nécessaire dans le cas d'études de minéraux à structure simple (minéraux silicatés anhydres, certains carbonates, fluorines). Les concentrations en élément choisi comme standard interne peuvent être obtenues par calcul à partir de formule structurale type sans nécessairement effectuer une analyse par microsonde électronique.
- Mesure des rapports isotopiques U/Pb par SIMS sur les oxydes d'uranium, pour datation isotopique de chaque zone à analyser.
- Analyse des terres rares par LA-ICP-MS pour chaque zone considérée.

1.b. Les méthodes de quantification des éléments traces par LA-ICP-MS

La procédure usuelle de quantification se base sur les équations de Longerich et al. (1996) en utilisant un standard externe (verre NIST essentiellement) de composition parfaitement connue, et la concentration d'un élément dit standard interne, obtenu par microsonde électronique. Un logiciel, nommé « LASP » a été mis au point au G2R afin d'optimiser le traitement des données LA-ICP-MS (Leisen 2011).

Une méthode 'semi-empirique' d'obtention des concentrations de standard interne basée sur la formule stœchiométrique a été testée et validée notamment pour l'analyse de fluorites. Cette technique est limitée à des minéraux de formule stœchiométrique simple pour lesquels les variations des concentrations et des substitutions en éléments analysables donnés par la formule stœchiométrique reste faible.

1.c. Calibrage pour une série de minéraux

L'analyse des terres rares par LA-ICP-MS a été validée avec succès sur des oxydes d'uranium, des carbonates (roche calcaire et dolomite), des apatites, des zircons et des fluorines. Dans les cinq cas, le verre standard certifié NIST 610 a été utilisé en standard externe.

Dans cette étude, le calibrage a essentiellement été réalisé pour les éléments des terres rares. Toutefois l'ablation laser ICP-MS permet d'analyser de nombreux éléments traces dont beaucoup ont également fait l'objet de calibrations et de vérifications similaires (Leisen 2011).

2. Application aux oxydes d'uranium

2.a. Les spectres des éléments des terres rares caractéristiques des gisements

Les oxydes d'uranium des principaux types de gisements d'uranium présentent des formes de spectres ETR normalisés aux chondrites particuliers pour chaque type de gisement. Ainsi comme décrit précédemment (Bonhoure et al., 2007, Mercadier et al. 2011a), les oxydes d'uranium des gisements de type magmatique présentent des abondances globales en ETR supérieures à tous les oxydes d'uranium d'origine hydrothermale et un spectre 'plat' pour les ETR intermédiaires à lourdes et appauvri en ETR légères. Les oxydes d'uranium des gisements de type discordance présentent un spectre en forme de 'cloche' centré sur Gd, ou Tb, et les oxydes d'uranium des gisements de type filoniens présentent un spectre décroissant depuis les ETR légères jusqu'aux lourdes. Ces gisements sont formés dans des contextes géologiques très différents impliquant des relations entre sources-paléocirculations (chimie, moteur et roches percolées) -situations géotectoniques très diverses. Les gisements de type discordance s'observent à proximité de la zone de contact entre un socle métamorphique et un bassin sédimentaire et se répartissent le long de structures généralement riches en graphite ; les gisements de type filoniens se présentent le long de structure cassantes dans des roches encaissantes de nature granitique ou métamorphique ; les uraninites de gisements de type magmatique sont généralement disséminées directement au sein d'une matrice de type granitique. De ce fait, l'identification rapide d'une occurrence minéralisée à un type de gisement grâce à l'analyse des ETR, permet de proposer un modèle de genèse de celui-ci et apporte une aide rapide à la définition des stratégies à utiliser dans les campagnes d'exploration de ces nouvelles ressources.

Pour exemple, des études couplant des analyses d'ETR par LA-ICP-MS et des analyses isotopiques U-Pb pour datation sur des uraninites du gisement entièrement inclus dans le socle d'End Grid (Thelon) permettent de supposer des conditions et des époques de formations similaires entre ces gisements et les gisements bien connus de type discordance du bassin d'Athabasca.

Cependant l'étude des breccia pipe nous a permis de constater que la détermination des spectres ETR des oxydes d'uranium pour identifier un type de gisement possède aussi des limites, mais permet de révéler des processus de genèse originaux demandant à être confirmés par des études complémentaires. En effet dans les pipes bréchiques, certains spectres ETR normalisés aux chondrites présentent des formes en 'cloche' essentiellement centrés sur Nd, Sm et Eu, similaires aux spectres des oxydes d'uranium de type discordance en conformité avec l'origine diagénétique des fluides associés décrits dans certains de ces pipes. Cependant d'autres pipes montrent des spectres différents suggérant l'implication de fluides de nature physicochimique différente et complexant donc les terres rares de manière différente. Il convient donc d'identifier le plus clairement possible les facteurs qui influent sur la distribution des terres rares dans les uraninites de ce type de gisement et de développer l'étude des fluides dans ces pipes donnant des signatures différentes.

2.b. Les paramètres contrôlant l'incorporation des terres rares dans les oxydes d'uranium

2.b.1. *Température*

Les oxydes d'uranium formés aux températures les plus élevées (entre 600 et 750°C, en condition de la fusion partielle et de la cristallisation des magmas granitiques) correspondent aux échantillons étudiés dans cette thèse pour lesquels les oxydes d'uranium cristallisent à partir d'un magma granitique : (granite/pegmatite peralumineux de Rossing, et du dôme d'Ida, Namibie ; de Cheptjavr en Russie ; de Bienville et Minto au Nord Québec, et de Frazer Lake dans le Saskatchewan).

Les températures élevées permettent essentiellement une incorporation plus abondante des terres rares dans la structure des uraninites magmatiques que dans tout autre oxyde d'uranium hydrothermal (Fig. V.67). Les concentrations globales en terres rares des uraninites magmatiques étudiées s'élèvent systématiquement à plus de 10000 ppm, la moyenne se trouvant à 55000 ppm. Bonhore (2007) relève également des concentrations de 13000 ppm pour des uraninites magmatiques d'Otish (Canada) et 52500 ppm pour des uraninites magmatiques de Sarkijärvi (Russie). Les températures élevées permettraient une forte dilatation du réseau cristallin des uraninites favorisant l'incorporation des plus hautes concentrations en ETR connues dans les uraninites. De la même manière les oxydes d'uranium magmatiques sont également fortement enrichis en thorium et yttrium par rapport aux autres types d'uraninite

Aussi, les spectres ETR observés dans les uraninites magmatiques sont majoritairement 'plats' pour les ETR intermédiaires à lourdes et appauvris en ETR légères. Des analyses en roche totale de certains échantillons montrent des spectres plats en ETR intermédiaires à lourdes et un enrichissement plus ou moins prononcé en ETR légères. L'appauvrissement en terres rares légères des uraninites s'expliquerait par la cristallisation précoce ou contemporaine de monazite (qui est enrichie en ETR légères) et appauvrit le liquide silicaté résiduel à priori duquel précipite l'uraninite. La forme plate du spectre des ETR intermédiaires et lourdes des uraninites similaire au spectre en roche totale, suggère que le réseau des uraninites incorpore sans fractionnement toutes les terres rares à ces températures élevées entre 600 et 700 °C.

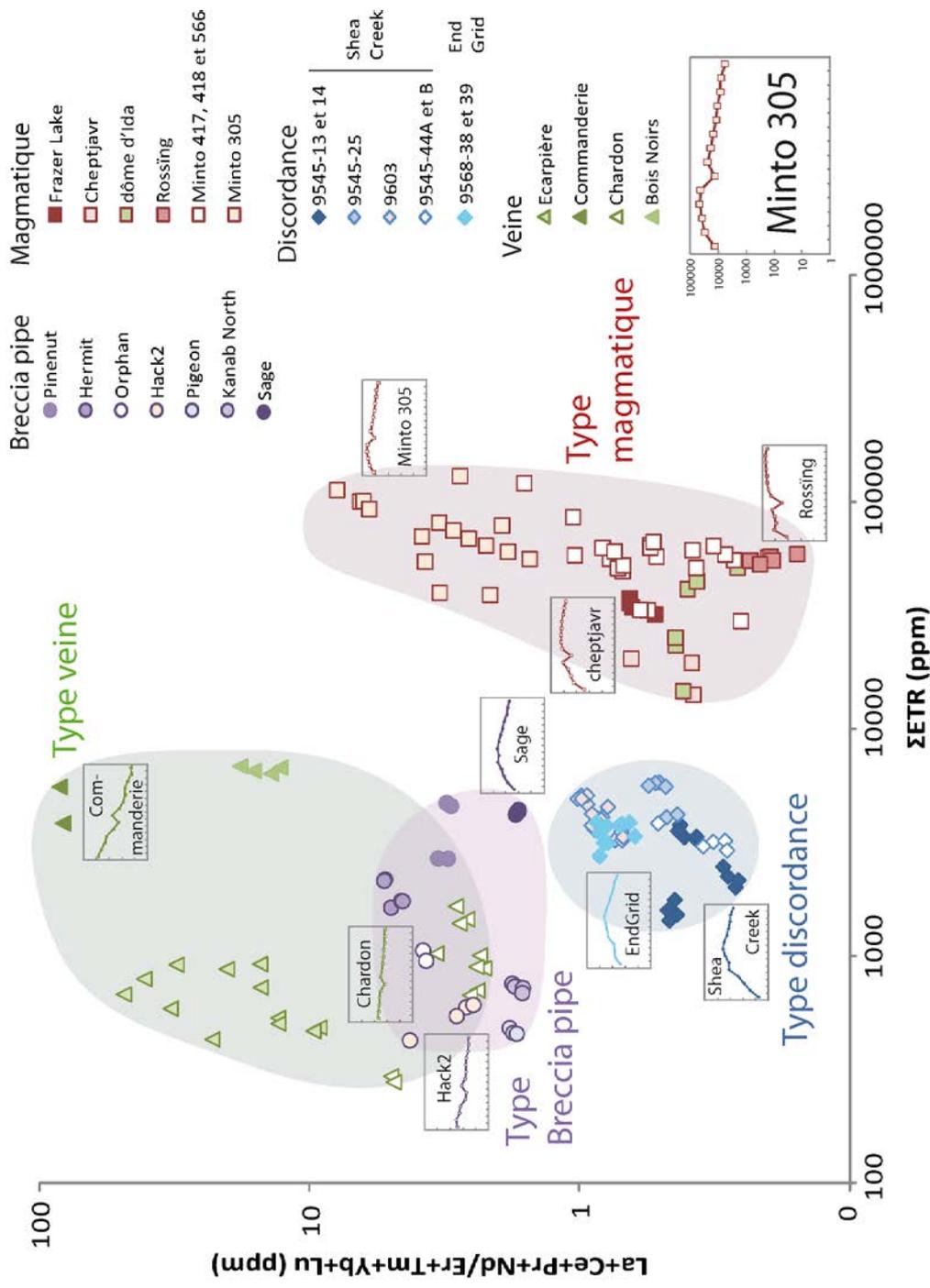


Fig. V.67 : Graphique présentant le fractionnement des ETR en fonction de la concentration globale pour les différents types de gisements d'uranium. L'échelle logarithmique pour les spectres ETR normalisés aux chondrites et donnée en exemple en bas à droite.

Les uraninites de l'échantillon 305 de la localité de Minto (Nord Québec) présentent des spectres significativement différents des autres uraninites magmatiques. Ces spectres sont enrichis en Pr Nd, Sm puis sont faiblement décroissants jusqu'à Lu pour les ETR lourdes, et jusqu'à La pour les ETR légères. Le spectre ETR obtenu sur la roche totale de cet échantillon montre un très fort enrichissement en terres rares légères par rapport aux autres spectres obtenus sur roches totales d'autres échantillons, suggérant que la roche source du granite de l'échantillon 305 devait probablement être enrichie en minéraux porteurs d'ETR légères. L'uraninite qui a cristallisé à partir de ce magma a gardé la signature de cet enrichissement au niveau des terres rares légères. Ceci conforte l'hypothèse que la structure de l'uraninite ne fractionne que peu ou pas les ETR entre elles lors de la cristallisation à haute température.

Une anomalie négative en Eu est systématiquement présente. Elle résulte soit d'une cristallisation fractionnée de plagioclases (qui incorporent l'euporium) avant la cristallisation des uraninites, soit d'une roche source du magma déjà appauvrie en europium.

L'anomalie positive en cérium n'est pas toujours clairement expliquée, au sens où elle s'observe sur les échantillons de Bienville et Minto datés du Néoarchéen, période durant laquelle les conditions étaient réductrices (donc le cérium ne présentait pas de mobilité différentielle par rapport aux autres terres rares).

2.b.2. Source de l'uranium et des ETR

Pour les oxydes d'uranium hydrothermaux, divers minéraux accessoires (monazites, zircons, xénotimes, apatites et uraninites magmatiques) peuvent avoir été la source de l'uranium et des terres rares. Les monazites et les uraninites magmatiques sont très souvent citées comme sources préférentielles.

Gisements de type veine dans la chaîne hercynienne française

Les uraninites magmatiques des granites à proximité des filons sont proposées comme source d'uranium (Cathelineau et Poty, 1989) facilement lessivable par un fluide météorique oxydant à température moyennement élevée (150 à 250 °C) qui percole à travers les fractures des granites. La question posée est de savoir si les terres rares et l'uranium proviennent de la même source, à savoir les uraninites du granite associé spatialement aux minéralisations. Les spectres ETR des oxydes d'uranium de type filonien montrent une décroissance depuis La jusqu'à Lu. Les spectres ETR des oxydes d'uranium de type veine montrent une décroissance depuis La jusqu'à Lu. En l'absence de données sur les uraninites du granite pouvant être considérées comme une source potentielle des terres rares,, on considère les uraninites magmatiques qui ont été analysées dans cette thèse.

Si le spectre des uraninites magmatiques de ces granites est similaire à celui obtenu sur les échantillons d'uraninite magmatiques, alors la source en ETR des uraninites de type vfilonien est différente. Mais le spectre des monazites granitiques (Cathelineau et Poty, 1989) montre une décroissance depuis La jusqu'à Lu semblable à celle observées pour les oxydes d'uranium des veines hydrothermales encaissées dans les granites (gisements de Commanderie et des Bois Noirs). Ceci confirme un équilibrage des fluides avec les monazites des granites pour expliquer cette forme décroissante (Cathelineau et Poty, 1989). On peut aussi en déduire que les oxydes d'uranium incorporent sans fractionnement les ETR issues de la dissolution des monazites dans le fluide.

Pour confirmer ce modèle il serait nécessaire de rechercher et d'analyser des uraninites magmatiques reliques ayant échappé à une dissolution complète dans le granite encaissant les veines, afin de comparer les spectres des différents oxydes d'uranium. Des compléments analytiques seraient également nécessaires sur les monazites.

Pour les gisements situés au contact entre le granite et les roches métamorphiques encaissantes (Chardon et Ecarpière), les oxydes d'uranium montrent une décroissance moins importante du fractionnement en terres rares. Des études des signatures en ETR d'amphibolites Pan-African de la ceinture de Zambezi au Zimbabwe (Manyanyiwa et al. 1996) montrent des spectres singulièrement similaires à ceux obtenus sur les oxydes d'uranium des gisements d'Ecarpière et du Chardon. Même si les minéraux porteurs d'ETR dans les amphibolites des gisements du Chardon et Ecarpière sont mal connus, il est probable que le fluide minéralisateur des oxydes d'uranium de ces gisements s'est chargé en terres rares lors de sa percolation dans l'encaissant métamorphique par dissolution complète des porteurs de terres rares ou à l'équilibre avec ceux-ci. Il est donc possible que les sources des ETR des oxydes d'uranium des gisements localisés dans les granites et ceux localisés dans la bordure métamorphique ne soient pas les mêmes.

A faible température et en présence de fluides peu complexant vis-à-vis des ETR, le spectre ETR des oxydes d'uranium semble refléter en grande partie la signature ETR de l'encaissant des gisements avec lequel le fluide est à l'équilibre, la faible quantité d'uraninite mise en solution ne semble pas devoir influencer de manière significative la teneur en ETR de la solution.

Quoi qu'il en soit, même à des températures plus faibles que celles de la fusion partielle, la structure des oxydes d'uranium ne semble pas fractionner les ETR lors de leur incorporation dans le réseau. En revanche, les concentrations globales en ETR sont beaucoup plus faibles (200 à 7000 ppm) que dans les uraninite magmatique (plus de 10000 ppm). La température plus faible lors de la cristallisation de ces oxydes d'uranium peut être une cause de cet incorporation moins prononcé des ETR.

Gisements associés aux discordances (cas du bassin d'Athabasca en particulier)

Les uraninites présentes en abondance dans le socle paléoprotérozoïque et l'altération des cristaux de monazite sont invoquées comme source d'uranium principale pour les minéralisations hydrothermales associées aux discordances (Hecht et Cuney, 2000 ; Cuney, 2005 ; Mercadier et al., 2011a). En effet, les études de Kister (2003) et Mercadier (2008) ont montré que l'uranium pouvait être totalement lessivé dans les zones altérées du socle.

Pour les terres rares, les sources invoquées sont diverses. La majorité des minéraux accessoires (monazite, Xénotime, Zircon, apatite, et uraninite) et certains minéraux majeurs comme le grenat porteurs d'ETR dans le socle sont lessivés dans les zones altérées sauf le zircon (Gaboreau et al., 2007). Mercadier (2008) propose que les terres rares légères apportées dans le fluide par la dissolution des monazites seraient réincorporées dans les APS (type florencite) par altération. Ainsi, la précipitation de ces APS permettrait d'appauvrir fortement le fluide minéralisateur en ETR légères ce qui expliquerait les faibles teneurs en terres rares légères par rapport aux terres rares intermédiaires. L'altération des zircons dont les spectres montrent des enrichissements en ETR intermédiaires et lourdes pourrait rendre compte du spectre obtenue sur les oxydes d'uranium (Mercadier, 2008).

Cependant, la conservation des zircons dans les zones d'altérations, et leur faible concentration en ETR par rapport aux uraninites magmatiques, suggèrent une faible contribution de leur part. Il semble plus simple de proposer que la source des ETR dans les oxydes d'uranium hydrothermaux serait les uraninites magmatiques du socle (pouvant contenir jusqu'à 5% en ETR globale). Le zircon ne permettrait d'apporter qu'une petite contribution essentiellement en ETR intermédiaires, qui expliquerait une forme en cloche centrée sur ces éléments (Fig. V.68). Les zones altérées des zircons montrent une cuvette au niveau des ETR intermédiaires ce qui appuie cette interprétation (Mercadier 2008).

Dans ce cas aussi la cristallisation des oxydes d'uranium de type discordance ne semble pas fractionner les éléments des terres rares entre eux.

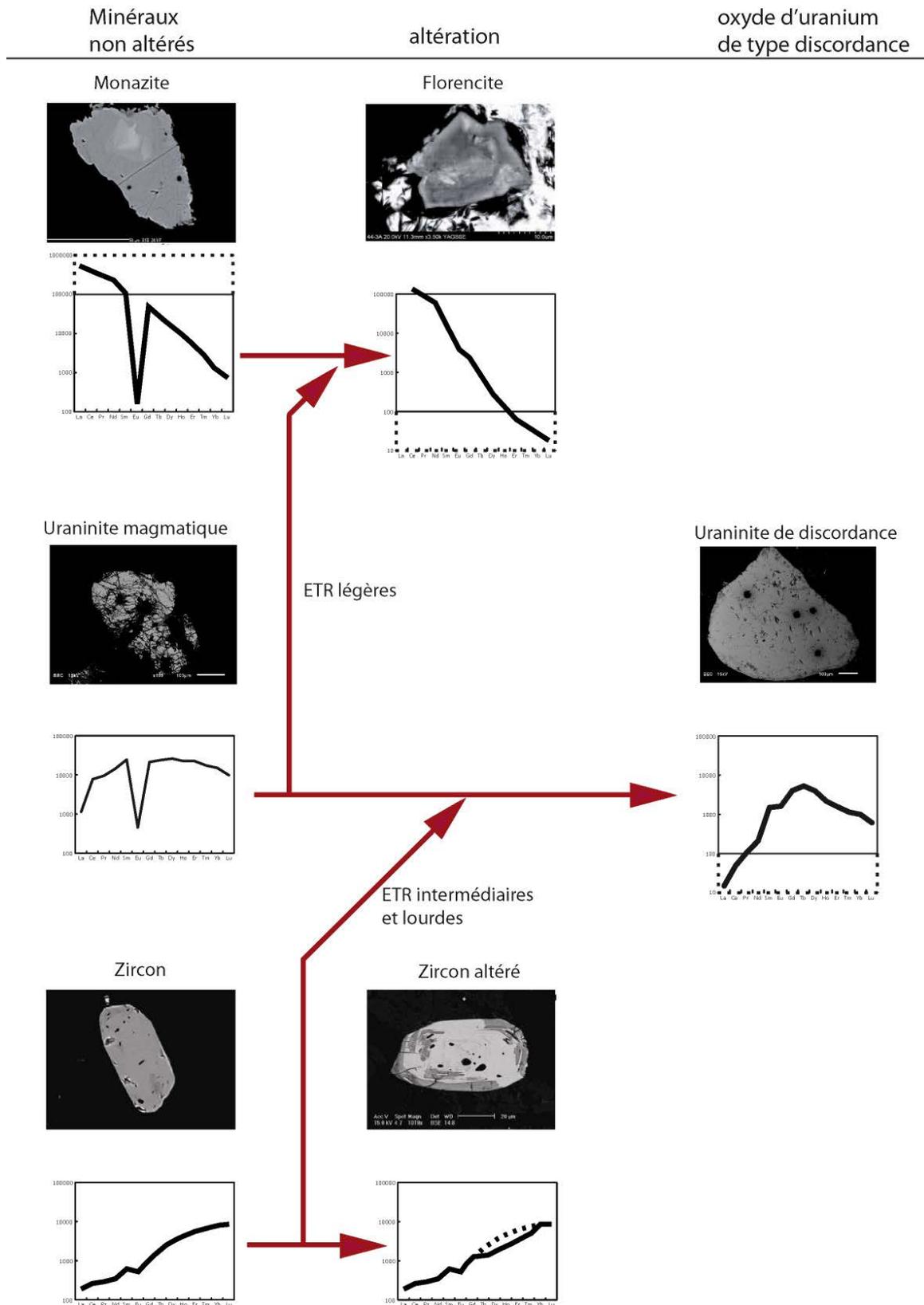


Fig. V.68 : Représentation schématique de la mobilité des terres rares lors des altérations des roches magmatiques du socle du bassin d'Athabasca (modifié de Mercadier 2008).

Gisements de type breccia pipe du Nord de l'Arizona

Peu d'informations existent concernant les sources probables de l'uranium et encore moins des ETR. Wenrich et Titley (2008) suggèrent que la couche « Red Bed » serait suffisamment riche en uranium pour servir de source aux minéralisations.

2.b.3. *Transport*

La capacité des fluides hydrothermaux à transporter des éléments des terres rares en quantité dépend d'un certain nombre de paramètres tels que le pH, la composition du fluide en éléments complexants (chlorures, fluorures, hydroxydes, phosphates sulfates, bicarbonates et carbonates), et la température. Un certain nombre d'études thermodynamiques tentent de comprendre la manière dont peuvent être transportés les ETR aussi bien dans les fluides hydrothermaux que dans les magmas (Haas et al. 1995, Wood 1990, Bonhoure et al. 2007).

Haas et al (1995) montrent qu'à pH acide les chlorures sont dominants et favorisent la complexation des ETR légères (Fig. V.69). A pH plutôt neutre les fluorures dominent largement et favorisent la complexation des ETR lourdes. A pH plutôt basique les hydroxydes dominent et complexent indifféremment les ETR lourdes et légères (Fryer et Taylor, 1987, Haas et al,1995). Les expériences réalisées par Gammons et al., (2002) concernant la complexation des ETR dans des solutions chlorurées en condition hydrothermale (200°C) sont en accord avec les résultats théoriques obtenus par Haas et al. , (1995). Les études expérimentales et la théorie montrent une meilleure stabilité des complexes à ETR légères que des complexes à ETR lourdes. Cependant, Gammons et al., (2002) concluent que ce fractionnement est trop faible pour justifier à lui seul des fractionnements forts en ETR observés dans certains minéraux. Les études expérimentales et la théorie s'accordent sur le fait que les fluides hydrothermaux chlorurés fractionnent peu les ETR entre elles lors de leurs mises en solution ou du transport. En revanche, peu de données expérimentales sont disponibles pour d'autres complexant tels que F-, S, qui peuvent avoir une influence majeure lors de la complexation des ETR.

Un des problèmes majeur est que certains paramètres, tel que le pH pourtant primordial pour la compréhension des solubilisations des éléments, ne sont pas toujours accessibles.

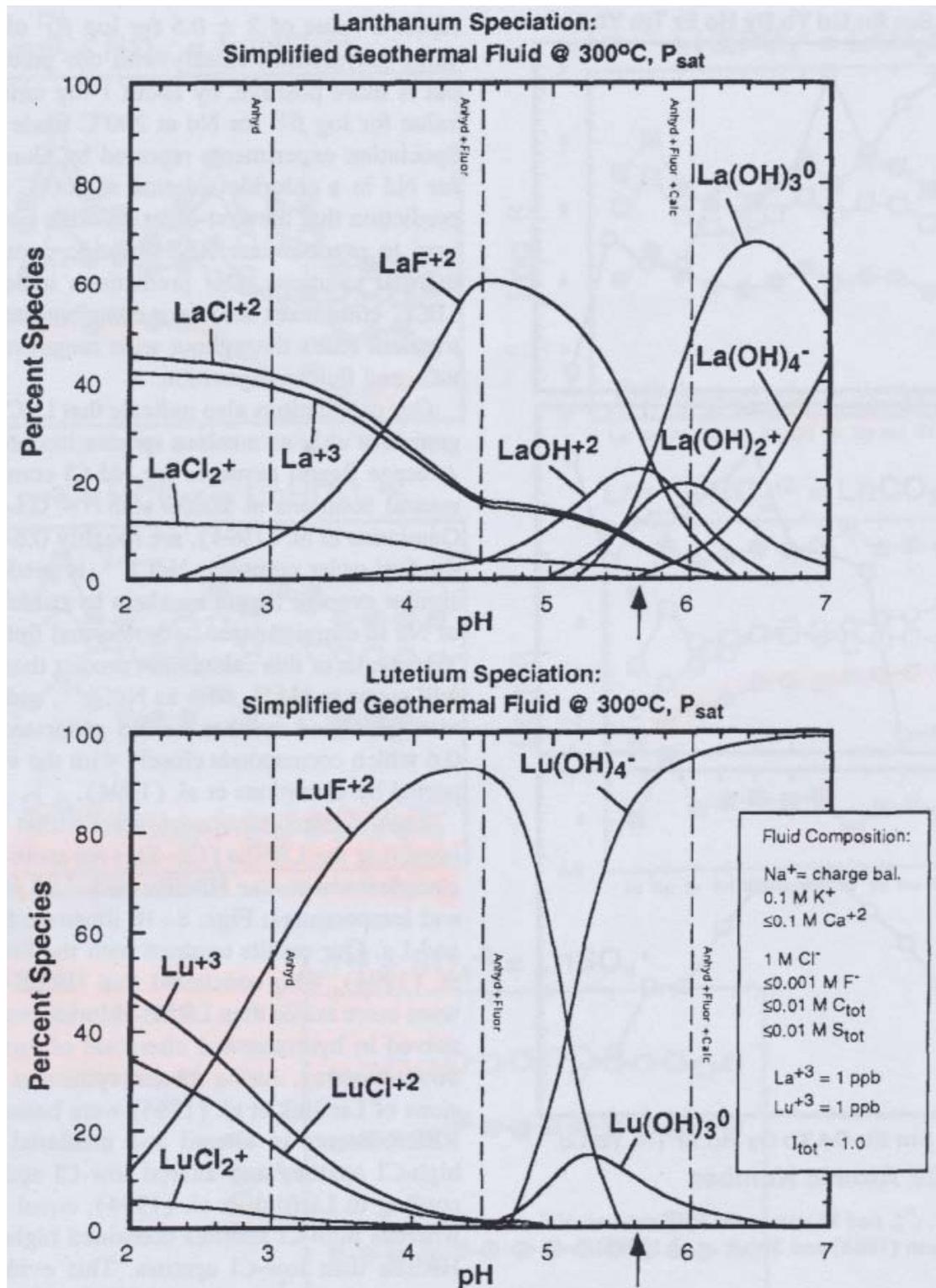


Fig. V.69 : Résultat de simulation de spéciation de La et Lu pour un fluide simulé à 300°C et P_{sat}. Le pourcentage de chaque espèce d'ETR est donné en fonction du pH. Les lignes pointillées verticales représentent les pH minima de saturation du fluide vis à vis de l'assemblage minéral noté. La flèche représente le point de pH neutre à 300°C et P_{sat} (figure issue de Hass et al., 1995).

La compréhension du transport des terres rares dans les fluides naturels exige l'acquisition de données expérimentales sur la nature, la structure et la stabilité des différents complexes dans les conditions de pression-température de formation des gisements et de chimie des fluides déterminée grâce aux inclusions fluides. Des données préliminaires sur les teneurs en ETR des paléo-fluides du bassin d'Athabasca ont fait l'objet d'analyses par LA-ICP-MS (Leisen, 2011). Dans cette étude, même si peu d'inclusions ont pu être analysées les teneurs obtenues en certaines terres rares laissent penser que ces fluides sont anormalement chargés en ETR (les concentrations varient entre 5 et 250 ppm en fonction des terres rares considérées). Ainsi, les concentrations élevées en fluides expliquent les teneurs élevées des terres rares dans les oxydes d'uranium. Les spectres restent très incomplets, ce qui ne permet pas de comparer fluides et oxydes d'uranium. C'est pourquoi d'autres analyses plus précises permettraient d'établir une signature en ETR des fluides supposés minéralisateurs, et permettraient d'avoir une estimation des coefficients de partage des ETR entre les fluides et les oxydes d'uranium des gisements de type discordance. Une telle approche sur des cibles naturelles de ce type de gisements devrait aussi être complétée par une étude expérimentale du fractionnement des ETR entre fluides et uraninite dans les conditions P-T-X de formation.

2.b.4. Dépôt,

Lors du dépôt des oxydes d'uranium, la cristallisation de minéraux porteurs d'ETR influe sur la signature enregistrée par les oxydes d'uranium. Cet effet a déjà été traité dans les paragraphes précédent.

Pour les uraninites magmatiques, les échantillons qui ont pu être comparés aux analyses en roche totale montrent un appauvrissement en ETR légères dans les oxydes d'uranium, les autres ETR restant en proportion égale sans fractionnement significatif. L'appauvrissement en ETR légères peut être expliqué par la cristallisation de monazites qui incorporent fortement les terres rares légères, appauvrissant ainsi le magma minéralisateur des uraninites.

Pour les uraninites de type discordance, bien que le lessivage des monazites source d'ETR légères soit important, la présence d'APS riches en ETR légères à tous les stades d'altération, aussi bien dans les oxydes d'uranium que dans les halos d'altérations des roches encaissantes, suggère que la cristallisation massive de ces minéraux peut induire un appauvrissement important des ETR légères. Ceci expliquerait l'appauvrissement en ETR légères très marqué observé dans les oxydes d'uranium.

2.c. Contrôle cristallogénétique dans l'oxyde d'uranium

Les rayons ioniques des éléments des terres intermédiaires Gd (0,105 nm) à Er (0,1 nm) sont proches de celui de l'uranium tétravalent en environnement octaédrique (0,1 nm). De ce fait il a souvent été supposé que ces éléments des terres rares s'incorporent préférentiellement (par rapport aux autres ETR) dans la structure des uraninites. Certaines formes de spectres ETR en cloche, particulièrement celles des oxydes d'uranium de type discordance, sont souvent utilisées comme exemple pour expliquer ce phénomène (Bonhoure et al., 2007, Mercadier et al. 2011a). Il est supposé que l'appauvrissement en terres rares lourdes par rapport au sommet de la cloche centré sur Gd est dû à une incorporation préférentielle des ETR intermédiaires lors d'une cristallisation de basse à moyenne température, 150 à 200°C.

Dans notre étude nous avons pu remarquer que :

- à haute température (condition de la fusion partielle) le spectre des ETR était plat avec une anomalie négative en Eu et un appauvrissement en ETR légères expliqué par la cristallisation de monazite. La signature en ETR des uraninites magmatiques est donc marquée par un contrôle de la source (le magma à partir duquel elle cristalise), et par la cristallisation ou non d'un minéral, telle que la monazite, incorporant de manière différentielle les terres rares.

- aux températures de l'ordre de 150 à 250 °C dans les gisements de type veine, la signature des oxydes d'uranium reflète probablement la signature du fluide en équilibre avec certains minéraux porteurs d'ETR dans les roches percolées (granite ou amphibolite). Dans ce cas, le spectre ETR refléterait uniquement la source puisqu'aucune cristallisation de minéraux porteurs d'ETR ne perturbe les fractionnements lors du dépôt des oxydes d'uranium.

- aux températures de l'ordre de 150 à 250 °C dans les gisements de type discordance, les signatures en ETR des uraninites du socle représentent probablement la source, l'enrichissement en ETR intermédiaires par rapport aux lourdes peut être expliqué par l'apport en ETR des zircons, et l'appauvrissement fort en ETR légères peut être expliqué par la cristallisation d'APS. Ici la signature est contrôlée par la source (uraninite + zircon) et la précipitation d'un minéral accompagnant la minéralisation uranifère (précipitation d'APS).

De plus dans ces mêmes gisements, certaines altérations de type « roll front » de basse température montrent un spectre qui résulterait de l'altération des uraninites de type discordance enrichies en ETR lourdes intermédiaires, combinées à celles des APS de type goyazite enrichies en ETR légères (Mercadier et al. 2011b). Une fois de plus, même à basse température la signature est contrôlée par la source.

Des analyses des oxydes d'uranium de type « roll front » du Kazakhstan présentent des spectres d'une part peu concentrés globalement en ETR traduisant les faibles températures de cristallisation (environ 50°C Mercadier et al. 2011a), d'autre part des spectres enrichis en ETR légères dont les causes sont encore mal comprises. Quoi qu'il en soit, même à ces basses températures l'effet cristallogénétique d'incorporation préférentielle des terres rares intermédiaires par les

oxydes d'uranium reste très limité, et la signature des oxyde d'uranium est proche de celles de l'encaissant sédimentaire.

Les spectres ETR obtenus sur les breccia pipes sont contrastés. Certains spectres peu fractionnés pourraient témoigner d'un équilibrage avec les roches sédimentaires environnantes par des fluides peu complexants de basse température, et certains spectres en « cloche » pourraient être expliqués par la percolation de fluides plus complexant de type saumure chlorurées et plus chaud voisins de ceux de type discordance. Il est important de noter ici que malgré des gisements considérés comme résultants de processus similaires, des signatures très différentes ont pu être observées. Ceci suggère que les signatures sont probablement contrôlées par les sources ou les modes de transport des ETR (nature des fluides différentes) plutôt que par la cristallographie des oxydes d'uranium.

Au vu de ces résultats, il n'est pas imprudent de dire que le fractionnement des terres rares lors de leur incorporation dans les oxydes d'uranium n'est que très peu influencé par la cristalochimie des oxydes d'uranium. En revanche les températures et/ou les concentrations présentes dans les fluides minéralisateurs influent sur les concentrations globales de terres rares incorporées dans les oxydes d'uranium.

Les signatures en ETR observées dans les oxydes d'uranium sont essentiellement contrôlées par une combinaison de plusieurs facteurs tels que : i) les sources des ETR, ii) leurs modes de transport et complexations, iii) ainsi que la cristallisation de minéraux cogénétiques influençant le fractionnement des ETR. L'influence de chacun de ces paramètres étant variable, il est possible que plusieurs combinaisons différentes puissent aboutir à une même forme de spectre comme on peut le constater pour les spectres des oxydes d'uranium des gisements de type breccia pipes dont les conditions de formation sont différentes des conditions des gisements de type veine ou discordance, mais dont les spectres sont intermédiaires entre ces deux types. (Fig. V.67).

2.d. Les autres minéraux

Des carbonates (dolomites) et des fluorines contemporaines de certaines minéralisations ont pu être étudiés afin de comparer leurs signatures en ETR à celles obtenues sur les oxydes d'uranium associés.

Les spectres ETR des dolomites associées aux minéralisations de type discordance du bassin d'Athabasca présentent des similitudes avec les spectres obtenus sur les oxydes d'uranium. L'anomalie négative en europium, l'appauvrissement fort en lanthane, ainsi que la présence d'une 'cuvette' au niveau de Er sont des particularités communes aux spectres des deux minéraux. En revanche les dolomites présentent des concentrations totales beaucoup plus faibles, ainsi qu'un fractionnement en général moins important (aussi bien sur les ETR légères que lourdes).

Les spectres ETR des dolomites associées aux gisements de type veine montrent une décroissance générale depuis La jusqu'à Lu similaire à celle obtenue sur les oxydes d'uranium associés. Ici aussi les concentrations globales en ETR sont plus faibles dans les dolomites que dans les oxydes d'uranium (5 à 50 ppm pour les dolomites associées aux veines et 50 à 100 ppm pour les dolomites associées aux discordances).

Des études de dolomites de veines hydrothermales de la chaîne Varisque (associées à des minéralisations Zn, Pb, Cu) présentent des concentrations globales en ETR de l'ordre 50 à 250 ppm (Kucera et al., 2009). D'autres études de dolomites diagénétiques de bassins présentent des concentrations de l'ordre de 10 à 30 ppm (Xiaolin et al. 2009). Bien que la température ou les concentrations en ETR disponibles dans les fluides puissent influencer sur les concentrations en ETR incorporées dans les dolomites, il semblerait que les teneurs en ETR des dolomites soient généralement plus faibles que celles des oxydes d'uranium. Les propriétés cristallogénétiques de ces minéraux pourraient être une cause envisageable des faibles concentrations incorporées. En revanche le fractionnement des ETR semble peu influencé par les propriétés cristallogénétiques puisque les mêmes formes de spectres apparaissent dans les dolomites et dans les uraninites associées.

Les fluorines étudiées dans les gisements de type veine présentent des formes de spectre ETR variables. Certains spectres sont semblables à ceux obtenus sur les oxydes d'uranium, d'autres présentent des formes différentes avec un appauvrissement en ETR légères très brutal. La comparaison de ces spectres ETR obtenu sur fluorines associées à des gisements d'uranium avec d'autres spectres ETR obtenus sur d'autres fluorines du Massif Central et des Vosges non associées à des dépôts d'uranium montrent que les signatures en ETR des fluorines sont extrêmement diverses et variables (Fig. V.70). Les sources des fluides qui ont permis le dépôt des différentes fluorines des différents gisements sont très variables,. Les spectres ETR des pechblendes d'Ecarpière ne montrent pas de variation de formes alors que les spectres des fluorines cogénétiques montrent des variations. Ceci suggère que les fluorines sont peut-être plus sensibles aux variations de chimie des fluides, ou bien que les relations entre les pechblendes et les fluorines ne sont pas clairement établies.

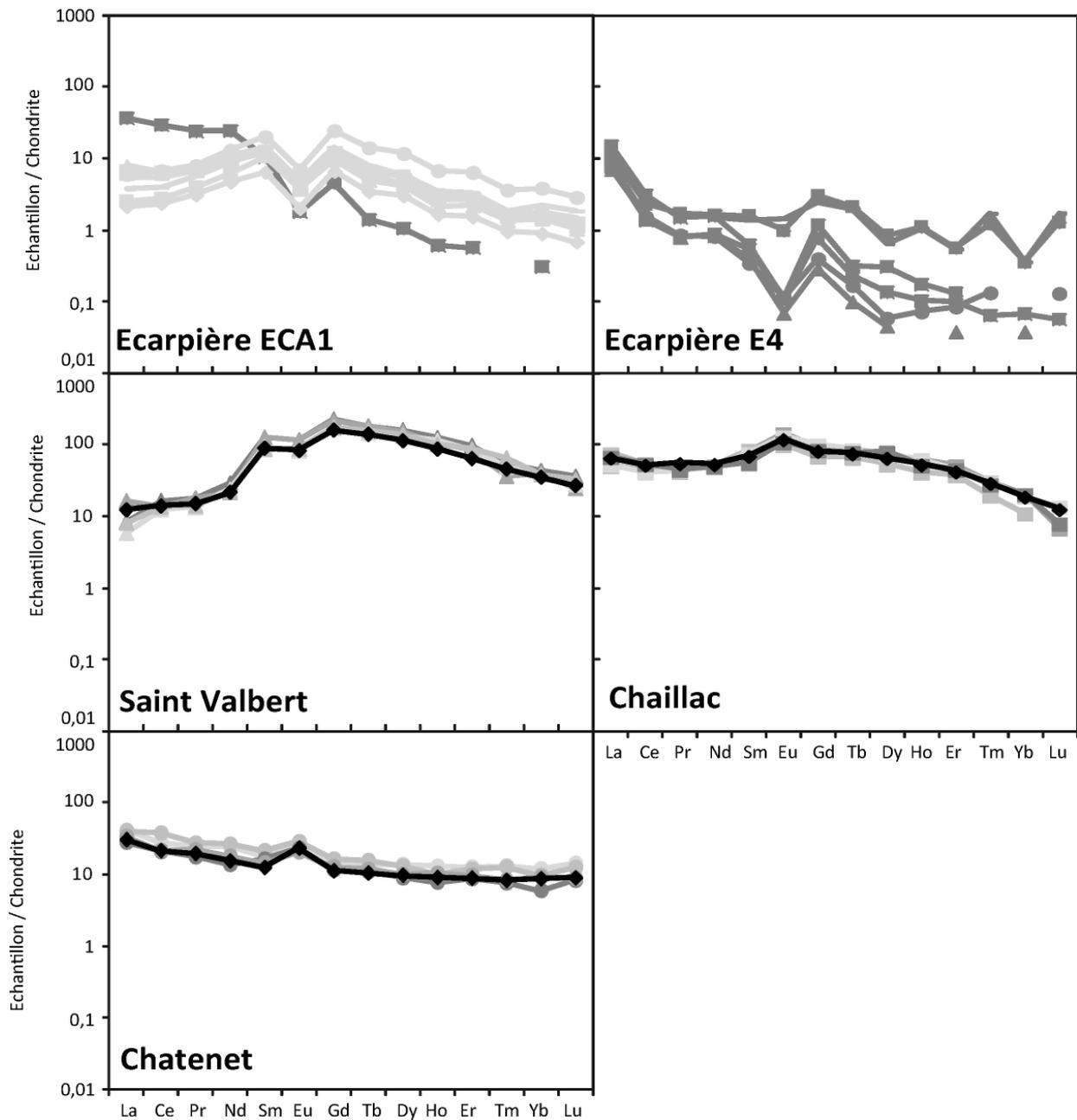


Fig. V.70 : Spectres d'ETR normalisés aux chondrites des fluorines d'Ecarpière (Vendée) associées à des gisements d'uranium, de Chaillac et Chatenet (Massif Central) et Saint Valbert (Vosges) non associées à des gisements d'uranium.

2.e. Evolution des signatures en ETR en fonction de l'âge des minéralisations

Des évolutions dans la signature en ETR des oxydes d'uranium ont pu être relevées dans les gisements de type discordance et les gisements de type breccia pipes.

Les oxydes d'uranium du gisement de Shea Creek dans le bassin d'Athabasca présentent clairement des événements de remaniement (dissolution, recristallisation altération, fracturation...) à différentes époques. De 1300 Ma jusqu'à environ 500 Ma les signatures en terres rares restent identiques 'en cloche' et ne montrent aucune évolution significative. De plus les études précédentes (Kister, 2003, Bonhoure 2007 Mercadier 2008) montrent que cette stabilité des conditions de dépôt est similaire sur l'ensemble des gisements du bassin d'Athabasca. Ceci signifie que les conditions paléohydrologiques et paleo-chimiques des circulations fluides et donc des conditions géotectoniques du bassin d'Athabasca ne varient pas significativement durant presque 800 Ma. Ce n'est qu'à partir de 400 Ma que la signature en ETR des uraninites change très fortement témoignant de variations fortes dans les conditions de dépôts en relation avec la remontée des gisements vers la surface et l'intervention d'eaux météoriques oxydantes.

Dans les gisements de type breccia pipe il est supposé que deux stades de dépôt d'oxydes d'uranium ont eu lieu, à 260 et 200 Ma (Ludwig et Simmons, 1992) soit à 60 Ma d'écart entre les deux stades de minéralisations. Les spectres d'ETR 'plats' ont été obtenus sur les uraninites les plus riches en Pb de la collection signifiant un âge plus ancien pour ces minéralisations. A l'opposé, les spectres en 'cloche' ont été obtenus sur des oxydes d'uranium dépourvus de plomb donc soit jeunes soit très altérés. Dans le cas des gisements de type breccia pipe, on peut constater une forte variation de la signature en terres rares sur 60 Ma (à condition que les spectres de formes opposées représentent réellement des générations différentes), signifiant une fois de plus des variations assez forte dans les conditions de dépôt des oxydes d'uranium.

Les signatures en terres rares des oxydes d'uranium semblent être un excellent marqueur de variation des conditions de dépôt. Les causes conduisant à ces variations mériteraient d'être approfondies dans ces deux contextes bien connus (discordance) afin de pouvoir guider les interprétations sur des gisements où les signatures peuvent être extrêmement plus complexes et variées tels que les gisements d'Ukraine ou du Niger ou les premières analyse d'oxydes d'uranium ont montré une grandes diversité des signatures en ETR.

Il semble évident que la signature en terres rares ne permet pas d'apporter toutes les réponses concernant les modèles métallogéniques de formation des concentrations. Par exemple, une question d'importance concernant les gisements de type discordance du bassin d'Athabasca est de savoir si un dépôt majeur primaire a eu lieu au début de la formation des minéralisations (puis les évolutions observées ne seraient que des remaniements de ce premier dépôt) ou si plusieurs apports ont pu avoir lieu au cours du temps. La stabilité des signatures en terres rares entre les minéralisations les plus vieilles (1300 Ma) et certaines très jeunes (500 Ma) ne permet pas de trancher en faveur de l'une ou l'autre des deux hypothèses.

3. Perspectives

Si les signatures en ETR des oxydes d'uranium de différents types de gisements commencent à être bien connues, les causes qui conduisent à ces signatures restent encore peu documentées. Certaines réponses ne pourront être apportées qu'en comprenant les interactions qui peuvent exister entre les fluides et les roches sources d'une part, les fluides et les minéralisations en cours de dépôt d'autre part.

Beaucoup de questions sont encore sans réponse quand à l'effet des complexants du fluide sur le transport des ETR. Les concentrations en ETR présentes dans les minéraux montrent que ces éléments peuvent être transportés en grande quantité même à des températures relativement faibles, mais beaucoup de différences existent concernant le fractionnement des ETR par les fluides, entre les interprétations thermodynamiques et les observations de terrain. Le bilan réalisé par Yongliang et Yusheng, (1991) montrent plusieurs exemple de contradiction.

La détermination de la composition en ETR des fluides minéralisateurs est une étape importante à réaliser. Une première série d'analyses par LA-ICP-MS a permis de montrer que les fluides associés aux minéralisations d'uranium du bassin d'Athabasca sont fortement chargés en uranium (Richard 2009) mais aussi en terres rares (Leisen 2011), bien que les fractionnements de ces derniers dans les fluides ne soient pas compris. D'autres analyses des fluides minéralisateurs permettraient d'étoffer la base de données initialisée par ces études. Parallèlement l'influence des complexants sur la mobilité des ETR dans les fluides devrait faire l'objet d'expérimentation.

La finesse des altérations de certains échantillons et les faibles concentrations en éléments traces et terres rares ne permet pas de différencier les phases lors de l'analyse avec les instrumentations actuelles. L'amélioration des limites de détection permettrait de pouvoir différencier des phases de concentration proche.

Des pouvoirs de résolution spatiale de l'ordre du micromètre voir inférieur seraient nécessaires. Les pouvoirs de résolution grandissant des instruments actuels (résolution spatiale, résolution en masse, résolution en limite de détection) permettront probablement très prochainement de différencier des phases mélangées à l'échelle micrométrique.

BIBLIOGRAPHIE

A

- Abduriyim, A. et Kitawaki, H., 2006. Applications of Laser Ablation—Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) to Gemology. *Gems & Gemology*, 42 (2): 98-118. doi:10.5741/GEMS.42.2.98.
- Alexandre, P. et Kyser, K., 2003. Geochronology of the Paleoproterozoic basement-hosted unconformity-type uranium deposits in Northern Saskatchewan, Canada. In: M. Cuney (Editor), Uranium geochemistry, International Conference Proceeding, Nancy, France. 37-40.
- Alexandre, P. et Kyser, K., 2006. Geochemistry of uraniferous bitumen in the Southwest Athabasca basin, Saskatchewan, Canada. *Economic Geology*, 101(8): 1605-1612.,
- Alexandre, P., Kyser, K., Thomas, D., Polito, P. et Marlat, J., 2009. Geochronology of unconformity-related uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and their integration in the evolution of the basin. *Mineralium Deposita*, 44(1): 41-59.
- Alexandre, P., Kyser, K., Jiricka, D., et Witt, G., 2011. Rormation and Evolution of the Centennial Unconformity-related Uranium Deposit in the South-Central Athabasca Basin, Canada. *Economic Geology*, 107 (3): 385 400.
- Allan M.M., Yardley B.W.D., Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks D.A. et Shepherd T.J. 2005 Validation of LA-655 ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* 9: 1767-1775.
- Andrade, N., 1989. The Eagle Point uranium deposits, northern Saskatchewan, Canada. Uranium resources and geology of North America. International Atomic Energy Agency technical Document, 500 : 455-490.
- Armstrong, R.L. et Ramaekers, P., 1985. Sr isotopic study of Helikian sediment and diabase dikes in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 22 (3): 399-407.
- Audetat, A. et Pettke, T., 2003. The magmatic-hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67 (1): 97-121. doi:10.1016/S0016-7037(02)01049-9.

B

- Balagansky, V.V., Timmerman, M.J., N., Kozlova, N.Ye. et Kislitsyn, A., 2001. 2.44 Ga syn-tectonic mafic dyke swarm in the Kolvitsa Belt, Kola Peninsula, Russia: implication for early Palaeoproterozoic tectonics in the north-eastern Fennoscandian Shield, *Precam. Res.*, 105 : 269-287,

- Bea, F., Montero, P., Stroh, A. et Baasner, J., 1996. Microanalysis of minerals by an Excimer UV-LA-ICP-MS system. *Chemical Geology* 133 (1-4) : 145-156. doi:10.1016/S0009-2541(96)00073-3.
- Bell, K., 1985. Geochronology of the Carswell area, Northern Saskatchewan. In: R. Laine, D. Alonso and M. Svab (Editors), The Carswell structure uranium deposits, Saskatchewan. Special Paper 29. Geological Association of Canada : 33-46.
- Bell, K. et MacDonald, R., 1982. Geochronological calibration of the Precambrian Shield in Saskatchewan. Summary of Investigations 1982. Sask. Geol. Surv., Sask. Miner. Res., Misc. Rep. 82-4 : 17-22.
- Berning, J., Hiemstra, S.A. et Hoffman, U., 1976. « The Rössing uranium deposit. South West Africa ». *Economic Geology*, 77.
- Billingsley, G.H., Wenrich, K.J., et Huntoon, P.W., 1986. Breccia pipe and geologic map of the southeastern Hualapai Indian Reservation and vicinity, Arizona. U.S. Geological Survey, Report, 86-458B : 26.
- Bonhoure, J., 2007. Géochimie des éléments de terres rares et du plomb dans les oxydes d'uranium naturels. Thèse, INPL de Lorraine, 390.
- Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M. et Deloule, E., 2007. Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostandards and Geoanalytical Research* 31 (3) : 209-225. doi:10.1111/j.1751-908X.2007.00865.x.
- Bowles J.F.W. 1990. Age dating of individual grains of uraninite in rocks from electron microprobe analyses. *Chemical Geology*, 83 : 47-53.
- Boyle, D.R., 1982. The formation of basal-type uranium deposits in South Central British Columbia. *Economic Geology*, 77.
- Braun, J., Pagel, M., 1994. Geochemical and Mineralogical Behavior of Re, Th and U in the Akongo Lateritic Profile (sw Cameroon). *Catena* 21, 173–177.
- Briqueu, L., Lancelot, J.P., Vaois, J.P., et Valgenwitz, F., 1980. Géochronologie U-Pb et genèse d'un type de minéralisation uranifère: les alskites de Goanikontes (Namibie) et leur encaissant. Bull. Cent. Rech. Explor. Prod, Elf Aquitaine, 4 : 759-811.
- Brunfelt, A. O. et Roelandts, I. 1974. Determination of rare earths and thorium in apatites by thermal and epithermal neutron activation analysis. *Talanta*, 21, 513-21.

C

- Calas, G. 1979 : Etude expérimentale du comportement de l'uranium dans les magmas, Etats d'oxydation et de coordinance. *Geochim. Cosmochim. Acta* : 43, 1521-1531.

- Card K.D., 1990. A review of the Superior Province of Canadian Shield, a product of archean accretion, *Precambrian Research* : 48, 99-156.
- Card, C.D., Pana. D., Portella. P., Thomas, D.J. and Annesley, I.R., 2007. Basement rocks to the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. In: C.W. Jefferson and Delauney.G. (Editors), *EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta*. Geological Survey of Canada. Bulletin 588 : 69-87.
- Castorina, F., Masi, U., Padalino, G., Palomba, M., 2008. Trace-element and Sr-Nd isotopic evidence for the origin of the Sardinian fluorite mineralization (Italy). *Applied Geochemistry*, 23 : 2906-2921.
- Cathcart, J.B., 1978. *Uranium in Phosphate Rock*. Dept. of the Interior, Geological Survey prof Pap 988A.
- Cathelineau, M., 1979. Caractérisation minéralogique, géochimique et structurale de l'encaissant granitique et métamorphique du gisement d'uranium du Chardon (COGEMA- Vendée). *Bulletin du BRGM*, 2 (4) : 291-300.
- Cathelineau, M., 1982a. Les gisements d'uranium liés spatialement aux leucogranites sud-armoricains et à leur encaissant métamorphique. Vol. 42. mémoire, Ecole nationale supérieure de géologie. Nancy.
- Cathelineau, M., 1982b. Signification de la fluorine dans les gisements d'uranium de la chaîne hercynienne. *Bulletin du BRGM* (2) section II, n°4, 407-413
- Cathelineau, M., 1984 : Uranium veins in Western France : Mineralogy and geochemistry of uranium deposition. *Congres* : 1083-1094
- Cathelineau, M., 1986. The hydrothermal alkali metasomatism effects on granitic rocks: quartz dissolution and related subsolidus changes. *Journal of Petrology*, 27 : 945-965.
- Cathelineau M., Boiron M.-C., Holliger P., et Poty B. 1990. Metallogenesis of the French part of the Variscan orogen. Part II: Time-space relationship between U, Au and Sn-W ore deposition and geodynamic events-mineralogical and U-Pb data. *Tectonophysics*. 177 : 59-79.
- Cathelineau M. et Leroy J., 1981. Reactions between uranium veins and their host rocks in Vendée and Limousin (France). *Min. Mag.* 44 (335), 417-423.
- Cathelineau, M., et Poty, B., 1989 : U-Th-REE mobility in granitic environments at the Hydrothermal stage, IAEA-TC-542/6
- Cloutier J., Kyser K., Olivo G.R., Alexandre P. and Halaburda J. 2009. The Millennium uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada: an atypical basement-hosted unconformity-related uranium deposit. *Economic Geology*, 104 : 815-840
- Cloutier, J., Kyser, K., Olivo, G.R., et Brisbin, D., 2011. Geochemical, isotopic, and geochronologic constraints on the formation of the Eagle Point basement-

- hosted uranium deposit, Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada and recent remobilization of primary uraninite. *Mineralium Deposita* 46 : 35-56.
- Condie, K.C., 2001. Continental Growth During Formation of Rodinia at 1.35-0.9 Ga. *Gondwana Research*, 4 (1): 5-16.
- Cumming, G.L. et Krstic, D., 1992. The age of unconformity-related uranium mineralization in the Athabasca Basin, northern Saskatchewan. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 29 (8): 1623-1639.
- Cuney, M., 1974. Le gisement uranifère des Bois-Noirs – Limouzat (Massif central-France) Relation entre minéraux et fluides. Thèse université de Nancy I, 174p.
- Cuney, M., 1982. Processus de concentration de l'uranium et du thorium au cours de la fusion partielle et de la cristallisation des magmas granitiques. *Les méthodes de prospection de l'uranium, OCDE (ed), Paris: 277-292.*
- Cuney, M. 2005. World-class unconformity-related uranium deposits: Key factors for their genesis. 17-21 Août 2005, Society of Applied Geology Meeting, Pékin, Chine.
- Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. *Mineralium Deposita* 44 (1) : 3-9. doi:10.1007/s00126-008-0223-1.
- Cuney, M., 2010. Evolution of Uranium Fractionation Processes through Time: Driving the Secular Variation of Uranium Deposit Types. *Economic Geology* 105 (3) : 553-569.
- Cuney, M. et Friedrich, M., 1987. Physicochemical and crystal-chemical controls on accessory mineral paragenesis in granitoids. Implications on uranium metallogenesis. *Bull. Minéral.* 110: 235-247.
- Cuney, M., Chabiron, A., Kister, P., Golubev, V. and Deloule, E., 2002. Chemical versus ion microprobe isotopic dating (CAMECA IMS 3f) of the Shea Creek unconformity-type uranium deposit (West Athabasca, Saskatchewan, Canada), GAC-MAC, pp. 25.
- Cuney, M. et al., 2003. What parameters control the high grade-large tonnage of the Proterozoic unconformity related uranium deposit? In: M. Cuney (Editor), Uranium geochemistry, International Conference Proceeding, Nancy, France : 123-126.
- Cuney, M. et Kyser, K. 2008. *Recent and not-so-recent developments in uranium deposits and implications for exploration.* Robert Raeside. Vol. 39. Mineralogical Association of Canada. Quebec.
- Craig, CA., Jarvis, K.E., et Clarke, L.J., 2000. An assessment of calibration strategies for the quantitative and semi-quantitative analysis of calcium carbonate matrices by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of analytical Atomic Spectroscopy*. 15 : 1001-1008.

D

- Dahlkamp, F.J., 1993. *Uranium ore deposits*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 493p.
- Davidson, G.I. et Gandhi, S.S., 1989. Unconformity-related U-Au mineralizations in the Proterozoic Thelon sandstone, Boomerang Lake Prospect, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, 84 (1): 143-157.
- Davis, C.W., 1926. The composition and age of uranium minerals from Katanga, South Dakota, and Utah. *AM. Jour. Sci.* 5th ser. 11 : 201-217.
- Debon, F. et Le Fort, P., 1988, A cationic classification of common plutonic rocks and their magmatic associations: principles, method, applications, *Bulletin de Minéralogie*. 111 : 493-510.
- Deconinck, I., Latkoczy, C., Günther, D., Govaert, F. et Vanhaecke, F., 2006. Capabilities of laser ablation—inductively coupled plasma mass spectrometry for (trace) element analysis of car paints for forensic purposes. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (3): 279. doi:10.1039/b514007b.
- Deloule, E., Allègre, C., et Doe, B., 1986. Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-Type deposits. *Economic Geology*. 91 : 1307-1321.
- Deloule, E., Alexandrov, P., Cheilletz, A., laumonier, B., et Barbey, P., 2002. In-situ U-Pb zircon ages for Early Ordovician magmatism in the eastern Pyrenees, France : the Canigou orthogneisses. *Int. J. Earth Sci.* 91 : 368-405.
- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T. et Banks, DA., 2005. Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at McArthur River, Saskatchewan, Canada: A Raman and laser-induced breakdown spectroscopic study of fluid inclusions. *Economic Geology* 100 (8): 1529-1545. doi:10.2113/100.8.1529.
- Dolnicek, Z., Fojt, B., Prochaska, W., Kucera, J. et Sulovsky, P., 2009. Origin of the Zalesi U-Ni-Co-As-Ag/Bi deposit, Bohemian Massif, Czech Republic: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Mineralium Deposita* 44 (1) : 81-97. doi:10.1007/s00126-008-0202-6.
- Derome, D., 2002. Evolution et origine des sumures dans les bassins protérozoïques au voisinage de la discordance Socle/couverture. L'exemple de l'environnement des gisement d'uranium associés aux bassins Kombolgie (Australie) et Athabasca (Canada). Thèse université Henri Poincaré Nancy-I, 268p.
- Drouet, S., 2012. Fractionnement de l'uranium des incompatibles dans les granitoides tardiarchéens et paleoproterozoïques : l'exemple du nord Québec. Mémoire de Master Univeristé de Lorraine, 118 p.

E

Eggins, S.M., Rudnick, R.C. et McDonough, W.F., 1998. The composition of peridotites and their minerals: A laser-ablation ICP-MS study. *Earth and Planetary Science Letters* 154 (1-4) : 53-71. doi:10.1016/S0012-821X(97)00195-7.

Ehya, F., 2012. Variation of mineralizing fluids and fractionation of REE during the emplacement of the vein-type fluorite deposit at Bozijan. Markazi Province, Iran. *Journal of Geochemical Exploration*, 112 : 93-106

Eppinger, G. et Graham Closs, L., 1990. Variation of trace elements and rare earth elements in fluorite: A possible tool for exploration. *Economic Geology*, 85 : 1896-1907.

Evensen, N.M., Hamilton, P.J., et O'Nions R.K., 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42, : 1199-1212.

F

Fayek, M., Burns, P., Guoc, Y.X. et Ewing, R.C., 1990. Micro-structures associated with uraninite alteration. *Journal of Nuclear Materials* 277: 204-210.

Fayek, M., Janeczek, J. et Ewing, R.C., 1997. Mineral chemistry and oxygen isotopic analyses of uraninite, pitchblende and uranium alteration minerals from the Cigar Lake deposit, Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry* 12 (5): 549-565. doi:10.1016/S0883-2927(97)00032-2.

Fayek, M. et Kyser, K., 1997. Characterization of Multiple Fluid-flow Events and Rare-earth-element Mobility Associated with Formation of Unconformity-type Uranium Deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *The Canadian Mineralogist* 35 (3) : 627-658.

Fayek, M., Harrison, T.M., Grove, M. et Coath, C.D., 2000. A rapid in situ method for determining the ages of uranium oxide minerals: Evolution of the Cigar Lake deposit, Athabasca basin. *International Geology Review*, 42(2): 163-171.

Fayek, M., Harrison, T.M., Ewing, R.C., Grove, M. et Coath, C.D., 2002a. O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U-Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chemical Geology*, 185 (3-4) : 205-225.

Fayek, M., Kyser, K. et Riciputi, L.R., 2002b. U and Pb isotope analysis of uranium minerals by ion microprobe and the geochronology of McArthur River and Sue zone uranium deposits, Saskatchewan, Canada. *Canadian Mineralogist* 40: 1553-1569.

Finch, W.I., et Davis, J.F., 1985. Sandstone-type uranium deposits. An introduction. *Geological environments of sandstone-type uranium deposits. IAEA-TECDOC-38, Vienna*: 11-20.

Finch, R. et Murakami, T., 1999. Systematics and Paragenesis of Uranium Minerals. *Reviews in Mineralogy* 38: 91-179.

- Foord, E.E., Korzeb, S.L., Lichte, F.E., et Fitzpatrick, J.J., 1997. Additional studies on mixed uranyl oxide-hydroxide hydrate alteration products of uraninite from the Palermo and Ruggles granitic pegmatites, Grafton County, New Hampshire. *Canadian Mineralogist* 35 : 145-151.
- Forbes, P., Pacquet, A., Chantret, F., Oumarou, J. et Pagel, M., 1984. Marqueurs du volcanisme dans le gisement d'uranium d'Akouta (République du Niger). *notes, C.R Academie des Sciences de Paris*. 298 série 2 (15): 647-650.
- Frondel, C., 1958. Systematic mineralogy of uranium and thorium. *US Geological Survey Bulletin* (1064): 399p.
- Fryer, B.J., et Taylor, R.P., 1987. Rare-Earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chemical Geology* 63: 101-108.
- Fryer, B.J., Jackson, S.E. et Longerich, H.P., 1995. Design, Operation and Role of the Laser-Ablation Microprobe Coupled With. *Canadian Mineralogist* 33 : 303-312.
- Fuchs, H., Hilger, W. et Prosser, E., 1986. Geology and exploration history of the Lone Gull property, in Evans, E.L., ed., Uranium deposits of Canada: Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Special Volume 33 : 286-292.

G

- Gaboreau S., Cuney M., Quirt D., Beaufort D., Patrier P., et Mathieu R. 2007. Aluminium Phosphate Sulfate minerals associated with Proterozoic unconformity-type deposits in the Athabasca basin, Canada. *American Mineralogist*, 92, 267-280.
- Gall, Q., 1994. The Proterozoic Thelon Paleosol, Northwest-Territories, Canada. *Precambrian Res.* 68, 115–137.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., et Youning, L., 2002. Complexation of the rare earth elements with aqueous chloride at 200°C and 300°C and saturated water vapor pressure. The Geochemical Society, special publication n°7 : 191-207.
- Ghazi, A.M., Shuttleworth, S., Angulo, S.J. et Pashley, D.H., 2000. Gallium diffusion in human root dentin: quantitative measurements by pulsed Nd:YAG laser ablation combined with an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Journal of clinical laser medicine & surgery* 18 (4) : 173-183. doi:10.1089/10445470050144029.
- Glebovitsky V.A., 2005. The Early Precambrian of the Baltic Shield. St- Petersburg, Nauka.
- Göb, S., Wenzel, T., Bau, M., Jacob, D.E., Loges, A., et Larkl, G., 2011. The redistribution of rare-earth elements in secondary minerals of hydrothermal veins, Schwarzwald, Southwestern Germany. *The Canadian Mineralogist*, 49 : 1305-1333.
- Goldshmidt, V.M. et Thomassen, L., 1924. Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente III Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung

der seltenen Erde in Mineralien. *Skrifter utg. av det Norske Videnskaps-Akademii i Oslo I. Mat.-Naturv. Klasse No. 3.*

- Gornitz, V.M., et Kerr, P.F., 1970. Uranium mineralization and alteration, Orphan mine, Grand Canyon, Arizona, *Econ. Geol.* 65 : 751-768.
- Gornitz, V., Wenrich, K.J., Sutphin, H.B. et Vidale-Buden, R., 1988. Origin of the Orphan mine Breccia pipe uranium deposit, Grand Canyon, Arizona. *The Metallurgical Society*: 281-300.
- Gray, A., 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst* 110: 551-556.
- Gruhl, S., Vogt, C., Vogt, J., Hotje, U. et Binnewies, M., 2005. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) of ZnS_{1-x}Se_x semiconductor materials. *Mikrochimica acta* 149 (1-2): 43-48.
- Guillong, M., Horn, I. et Gunther, D., 2003. A comparison of 266 nm, 213 nm and 193 nm produced from a single solid state Nd: YAG laser for laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (10): 1224-1230. doi:10.1039/b305434a.
- Gunther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C.A. et Kahlert, H.J, 1997. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (9) : 939-944. doi:10.1039/a701423f.
- Günther, D., Audétat, A., Fischknecht, R.R., et Heinrich, C.A., 1998: Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 13, 263-270.
- Gunther, D. et Heinrich, C.A., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier - Plenary lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (9): 1363-1368. doi:10.1039/a901648a.
- Günther D., Hattendorf, B. et Audétat, A. 2001. Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 16, 1085-1090.
- Günther D. et Hattendorf B. 2005. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, 255-265.

H

- Haas, J., Shock, E.L., et Sassani, D.C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems : Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of

- aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (21): 4329-4350.
- Halicz, L. et Günther, D., 2004. Quantitative analysis of silicates using LA-ICP-MS with liquid calibration. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 1539–1545.
- Halter, W.E., Pettke, T., Heinrich, C.A. et Rothen-Rutishauser, B., 2002. Major to trace element analysis of melt inclusions by laser ablation ICP–MS: methods of quantification. *Chem. Geol.* 183, 63-86.
- Hansley, P.I., et Spirakis, C.S., 1992. Organic-Matter Diagenesis as the Key to a Unifying Theory for the Genesis of Tabular Uranium-Vanadium Deposits in the Morrison Formation, Colorado Plateau. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists* 87 (2) : 352-365.
- Hecht, L. et Cuney, M., 2000. Hydrothermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. *Mineralium Deposita* 35 (8) : 791-795. doi:10.1007/s001260050280.
- Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernagh T.P. et Eadington P.J. 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ.Geol.* 87, 1566–1583.
- Heinrich, C.A., Gunther, D., Audetat, A., Ulrich, T. et Frischknecht, R., 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology* 27 (8) : 755-758 doi:10.1130/00917613
- Heinrich, C.A., Pettke, T., Halter, WE., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Gunther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M. et Horn. I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 67 (18) : 3473-3497. doi:10.1016/S0016-7037(03)00084-X.
- Hiatt, E.E., Kyser, K. et Dalrymple, R.W., 2003. Relationships among sedimentology, stratigraphy, and diagenesis in the Proterozoic Thelon Basin, Nunavut, Canada: implications for paleoaquifers and sedimentary-hosted mineral deposits. *J. Geochem. Explor.* 80, 221–240.
- Hidaka, H., Konishi, T. et Masuda, A., 1992. Reconstruction of Cumulative Fission Yield Curve and Geochemical Behaviors of Fissiogenic Nuclides in the Oklo Natural Reactors. *Geochemical Journal* 26 (4): 227-239.
- Hill, G.T., Andrew, R.C., et Philip, R.K., 2000. Geochemistry of southwestern New Mexico fluorite occurrences: implications for precious metals exploration in fluorite-bearing systems. *Journal of Geochemical Exploration* 68 : 1-20.
- Hirata, T., et Nesbitt, RW., 1997. Distribution of platinum group elements and rhenium between metallic phases of iron meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 147 (1-4) : 11-24. doi:10.1016/S0012-821X(97)00012-5.

Hitzman, M.W., Oreskes, N. et Einaudi, M.T., 1992. Geological Characteristics and Tectonic Setting of Proterozoic Iron-Oxide (Cu-U-Au-Ree) Deposits. *Precambrian Research* 58 (1-4) : 241-287. doi:10.1016/0301-9268(92)90121-4.

Hoeve, J., Sibbald, T.I.I., Ramaekers, P. et Lewry, J.F., 1980. Athabasca Basin unconformity-type uranium deposits: a special class of sandstone-type deposits?. Uranium in the Pine Creek Geosyncline. Proc. international symposium, Sydney, June 1979: 575-594.

Hoeve, J. et Quirt, D., 1984. Mineralization and host rock alteration in relation to clay mineral diagenesis and evolution of the middle Proterozoic Athabasca basin, northern Saskatchewan, Canada, Saskatchewan Research Council Technical Report, 187 pp.

Hoeve, J., Cumming, G.L., Baadsgaard, H. et Morton, R.D., 1985. Geochronology of uranium metallogenesis in Saskatchewan. In: T.I.I. Sibbald and W. Petruk (Editors), Geology of uranium deposits. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, special volume : 225p.

Holliger, P., et Cathelineau, M., 1986. Le chronomètre U-Pb en milieu uranifère: application aux gisements hydrothermaux d'uranium liés spatialement au batholite de Mortagne (Vendée, France). *Chron. Rech. Min* 485: 33-43.

I

IAEA, Power Reactor information system (PRIS) (octobre 2012), <http://www.iaea.org/PRIS/CountryStatistics/CountryDetails.aspx?current=CN>

Ishukova, L.P., Madnikov, I.S. et Citchev, I.V., 1991. Uranium ore-forming systems of continental volcanism regions. *Geol Rudn Mestorozhd (en russe)* 3: 16-25.

J

Jackson, S.E., Longerich, H.P., Dunning, G.R., et Fryer, B.J., 1992. The Application of Laser-Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma - Mass-Spectrometry (Lam-Icp-Ms) to Insitu Trace-Element Determinations in Minerals. *Canadian Mineralogist* 30 : 1049-1064.

Jackson, B.P., Hopkins, W.A. et Baionno, J., 2003. Laser ablation-ICP-MS analysis of dissected tissue: a conservation-minded approach to assessing contaminant exposure. *Environmental science & technology* 37 (11) : 2511-2515.

Jackson, S.E., Pearson, N.J., Griffin, W.L., et Belousova, E.A., 2004. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical geology* 211 (1-2): 47-69.

Jacob, R.E., Corner, B., et Brynard, H.J., 1986. The regional geological and structural setting of the uraniumiferous granitic provinces of southern Africa. In: Anhaeusser, C.R. and Maske, E. (Eds) Mineral Deposits of Southern Africa, II, Spec. Pub. Geol. Soc. S. Afr., 1807-1818.

- Janeczek, J., et Ewing, R.C., 1992. Structural Formula of Uraninite. *Journal of Nuclear Materials* 190 : 128-132. doi:10.1016/0022-3115(92)90082-V.
- Janeczek, J., Ewing, R.C., Oversby, V.M. et Werme, L.O., 1996. Uraninite and UO₂ in spent nuclear fuel: A comparison. *Journal of Nuclear Materials* 238 (1): 121-130. doi:10.1016/S0022-3115(96)00345-5.
- Jefferson, C.W., Thomas, D.J., Gandhi, S.S., Ramaekes, P., Delaney, G., Brisbin, D., Cutts, C., Portella, P., et Olson, R.A., 2007. Unconformity-associated uranium deposits of the Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. In: C.W. Jefferson and Delauney, G. (Editors), EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. Geological Survey of Canada. Bulletin 588, pp. 23-67.
- Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., Hofmann, A.W., Amini, M., Aarburg, S., Abouchami, W., Hellebrand, E., Mocek, B., Raczek, I., Stracke, A., Alard, O., Bouman, C., Becker, S., Dücking, M., Brätz, H., Klemm, R., Bruin, D.d., Canil, D., Cornell, D., Hoog, C.-J.d., Dalpe, C., Danyushevsky, L., Eisenhauer, A., Gao, Y., Snow, J.E., Groschopf, N., Günther, D., Latkoczy, C., Guillong, M., Hauri, E.H., Höfer, H.E., Lahaye, Y., Horz, K., Jacob, D.E., Kasemann, S.A., Kent, A.J.R., Ludwig, T., Zack, T., Mason, P.R.D., Meixner, A., Rosner, M., Misawa, K., Nash, B.P., Pfänder, J., Premo, W.R., Sun, W.D., Tiepolo, M., Vannucci, R., Vennemann, T., Wayne, D., et Woodhead, J.D., 2006. MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: new reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7 (Q02008). doi:10.1029/2005GC001060.

K

- Kang, D., Amarasiriwardena, D. et Goodman, A.H., 2004. Application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) to investigate trace metal spatial distributions in human tooth enamel and dentine growth layers and pulp. *Analytical and bioanalytical chemistry* 378 (6) : 1608-1615. doi:10.1007/s00216-004-2504-6.
- Karlstrom, K.E., Ahall, K.-I., Harlan, S.S., William, M.L., McLelland, J., et Geissman, J.W., 2001. Long-lived (1.8-1.0 Ga) convergent orogen in southern Laurentia, its extensions to Australia and Baltica, and implications for refining Rodinia. *Precambrian Research*, 111(1-4): 5-30.
- Kinnaird J.A., et Nex, P.A.M., 2007, A review of geological controls on uranium mineralisation in sheeted leucogranites within the Damara Orogen, Namibia, *Applied Earth Science*, v. 116-2, p.68-84.
- Kish, L., et Cuney, M., 1981. Uraninite-albite veins from the Mistamisk Valley of Labrador Trough, Québec. *Min. Mag* 44: 471-483.
- Kister P. 2003. Mobilité des éléments géochimiques dans un bassin sédimentaire classique, du Protérozoïque à nos jours : le bassin Athabasca (Saskatchewan, Canada), *Unpub. Thesis, INPL Nancy*, pp. 27-38.

- Klemm, L.M., Pettke, T., Heinbichl, C.A. et Campos, E., 2007. Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Economic Geology* 102 (6): 1021-1045. doi:10.2113 / gsecongeo. 102.6.1021.
- Koch, J., Waelle, M., Pisonero, J., et Gunther, D., 2006. Performance characteristics of ultra-violet femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry at similar to 265 and similar to 200 nm. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (9): 932-940. doi:10.1039/b603929d.
- Kogan, V.V., Hinds, M.W. et Ramendik, G.I., 1994. The direct determination of trace metals in gold and silver materials by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry without matrix matched standards. *Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy* 49 (4): 333-343.
- Kotzer, T.G. et Kyser, K., 1993. O, U, and Pb isotopic and chemical variations in uraninite: implications for determining the temporal and fluid history of ancient terrains. *American Mineralogist*, 78(11-12): 1262-1274.
- Kotzer, T.G. et Kyser, K., 1995. Petrogenesis of the Proterozoic Athabasca Basin, northern Saskatchewan, Canada, and its relation to diagenesis, hydrothermal uranium mineralization and paleohydrogeology. *Chemical Geology*, 120(1-2): 45-89.
- Kribek, B., Knesl, I., Pasava, J., Maly, K., Caruthers, H., Sykorova, I. et Jehlicka, J., 2005. *Hydrothermal alteration of the graphitized organic matter at the Kansanshi Cu (Au-, U-) deposit, Zambia*. Éd par. J. Mao et F. P. Bierlein. Berlin: Springer-Verlag Berlin.
- Kribek, B., Zak, K., Dobes, P., Leichmann, J., Pudilova, M., Rene, M., et Scharm, B., 2009. The Ro angstrom 3/4na uranium deposit (Bohemian Massif, Czech Republic): shear zone-hosted, late Variscan and post-Variscan hydrothermal mineralization. *Mineralium Deposita* 44 (1) : 99-128. doi:10.1007/s00126-008-0188-0.
- Kucera, J., Cempirek, J., Dolicek, Z., Mucchez, P., et Prochaska, W., 2009. Rare earth elements yttrium geochemistry of dolomite from post-Variscan vein-type mineralisation of Nizky Jesenik and Upper Silesian Basins, Czech Republic. *Journal of Geochemical Exploration*, 103: 69-79.
- Kuhn, B.K., Birbaum, K., Luo, Y. et Gunther, D., 2010. Fundamental studies on the ablation behaviour of Pb/U in NIST 610 and zircon 91500 using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry with respect to geochronology. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (1): 21-27. doi:10.1039/b917261k.
- Kyser, K., Hiatt, E.E., Renac, C., Durocher, K., Holk, G.J., et Deckart, K., 2000. Diagenetic fluids in paleo- and meso-proterozoic sedimentary basins and their implications for long protracted fluid histories. In: T. Kyser (Editor), *Fluids and basin evolution*. Mineralogical Association of Canada Short Course : 225-262.

- Lam, R., et Salin, E.D., 2004. Analysis of pharmaceutical tablets by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and mass spectrometry (LA-ICP-AES and LA-ICP-MS) Electronic supplementary information (ESI) available: images of the ablation craters and trenches in the tablets. See <http://www.rsc.org/suppdata/ja/b3/b314732k/>. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (7): 938. doi:10.1039/b314732k.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 42: 547-569.
- Laverret, E., 2002. Les paragenèses argileuses associées aux gisements d'uranium sous discordance, secteur de Shea Creek (bassin de l'Athabasca, Canada). PhD Thesis, Univ. Poitiers, France, 173.
- Lazareth, C.E., Putten, E.V., André, L. et Dehairs, F., 2003. High-resolution trace element profiles in shells of the mangrove bivalve *Isognomon ehippium*: a record of environmental spatio-temporal variations? *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 57 (5-6) : 1103-1114. doi:10.1016/S0272-7714(03)00013-1.
- Leach, A.M., et Hieftje, G.M., 2002. Identification of alloys using single shot laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (8) : 852-857. doi:10.1039/b203523p.
- LeCheminant, A.N. et Heaman, L.M., 1989. Mackenzie igneous events, Canada: Middle Proterozoic hotspot magmatism associated with ocean opening. *Earth and Planetary Science Letters*, 96(1-2): 38-48.
- Lee, K.M., Appleton, J., Cooke, M., Keenan, F. et Sawicka-Kapusta S., 1999. Use of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry to provide element versus time profiles in teeth. *Analytica chimica acta* 395 (1-2): 179-185.
- Leisen, M., 2011. Analyse chimique des inclusions fluides par ablation –laser couplée à l'ICP-MS et applications géovhimiques. Thèse Université de lorraine, 306p.
- Leisen, M., Dubessy, J., Boiron, MC. et Lach. P., 2012. Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 90 (août 1): 110-125. doi:10.1016/j.gca.2012.04.040.
- Lewry, J., Sibbald, T.I.I. et Schiedewitz, D.C.P., 1985. Variation in character of Archean rocks in the western Churchill province and its significance. In: L.D. Ayres, P.C. Thurston and W. Weber (Editors), *Evolution of Archean Supracrustal Sequences*. Spec. Pap. Geol. Ass. Can. 28, pp. 239-261.
- Liu, Y., Hu, L., Gao, S., Gunther, D., Xu, J., Gao, C., et Chen, H., 2008. In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS Without applying an internal standard. *Chemical Geology*, 257 : 34-43.

- Lobaev, V., 2005. Mineralogical and petrogeochemical characteristics of Mesoproterozoic Pasha-Ladoga volcanic-sedimentary basin and its basement (Baltic Shield, Russia). Inference on the genesis of unconformity related uranium deposits. Thèse Université Henri Poincaré Nancy-I, 292p.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E., et Gunther, D., 1996. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11 (9): 899-904. doi:10.1039/ja9961100899.
- Lorilleux, G., Jébrak, M., Cuney, M. et Baudemont, D., 2002. Polyphase hydrothermal breccias associated with unconformity-related uranium mineralization (Canada): from fractal analysis to structural significance. *Journal of Structural Geology*, 24 (2): 323- 338.
- Luders, V., Reutel, C., Hoth, P., Banks, D.A., Mingram, B. et Pettke, T., 2005. Fluid and gas migration in the North German Basin: fluid inclusion and stable isotope constraints. *International Journal of Earth Sciences* 94 (5-6) : 990-1009. doi:10.1007/s00531-005-0013-2.
- Ludwig K.R., 1979. Age of uranium mineralization in the Gas Hills and Crooks Gap district, Wyoming as indicated by U-Pb isotope apparent ages. *Econ. Geol.*, Vol. 74, pp. 1654-1668.
- Ludwig K.R., 1999. Isoplot/ex version 2.10. A geochronological toolkit for Microsoft Excel. Special Publication n° 1a, *Berkeley Geochronological Center*.
- Ludwig, K.R. et Simmons, K.R., 1992. U-Pb dating of uranium deposits in collapse breccia pipes of the Grand Canyon Region: *Economic Geology*, v. 87, p. 1747-1765.

M

- Maas, R., et McCulloch, M.T., 1990. A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: constraints from Sm, Gd, and Nd isotopic studies. *Chemical Geology* 88: 301-315.
- MacDonald, C., 1980. Mineralogy and geochemistry of a Precambrian regolith in the Athabasca Basin. M.Sc. thesis Thesis, University of Saskatchewan, Saskatoon, 151 pp.
- MacKevett, E.A., 1963. Geology and ore deposits of the Bokan Mountain uranium-thorium area, southeastern Alaska. *US Geological Survey Bulletin*: 1154.
- Maurice, Y.T., 1977. Geochemical methods applied to uranium exploration in Southwest Baffin Island. *CIM Bulletin* 70, 96-103.
- Mellor, E.T., 1916. The conglomerates of Witwatersrand. *Trans Inst Min Met*, 25.
- Mercadier J. 2008. Conditions de genèse des gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques et localisés dans les socles. Exemple du socle du bassin d'Athabasca (Saskatchewan, Canada). Thèse, INPL Nancy, 325pp

- Mercadier, J., Richard, A., Boiron, M.C., Cathelineau, M. et Cuney, M., 2010. Migration of brines in the basement rocks of Athabasca Basin through microfracture networks (P-Patch U deposit, Canada). *Lithos* 115, 121-136
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, MC, Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., et Kister, P., 2011a. Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature. *Terra Nova* 23 (4) : 264-269. doi:10.1111/j.1365-3121.2011.01008.x.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M. et Lacorde, M., 2011b. U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Mineralium Deposita* 46 (2): 105-135. doi:10.1007/s00126-010-0314-7.
- Miller, L., Goldfarb, R., Snee, L., Gent, C., et Kirkham, R., 1995. Structural Geology, Age, and Mechanisms of Gold Vein Formation at the Kensington and Jualin Deposits, Berners Bay District, Southeast Alaska. *Econ. Geol. Bull. Soc. Econ. Geol.* 90, 343–368.
- Mikhailov V.A., Afanasieva E.N., et Mironov Yu.B., 2007. Metallogenic uranium potential of the Northwestern region of the Russian Federation// *Regional Geology and Metallogeny*, N.32, St. Petersburg, 20-28
- Möller, P., Parekh, P.P., et Schneider, H.J., 1976. The application of Tb/Ca- Tb/La abundance ratios to problems of fluor spar genesis. *Mineralium Deposita*, 11 : 111-116.
- Munyanyiwa, H., Hanson, R.E., Thomas, G.B., et Treloar, P.J., 1997. Geochemistry of amphibolites and quartzofeldspathic gneisses in the Pan-African Zambezi belt, northwest Zimbabwe : evidence for bimodal magmatism in a continental rift setting. *Precambrian Research*, 81: 179-196.

P

- Pagel, M., 1975. Détermination des conditions physico-chimiques de la silicification diagénétique des grès Athabasca (Canada) au moyen des inclusions fluides. *Comptes Rendus Académie Sciences Paris*, 280: 2301-2304.
- Pagel, M., 1987. The Rare Earth Elements in Natural Uranium Oxides. *Monograph Series on Mineral Deposits* 27: 81-85.
- Pagel, M., Cavellec, S., Forbes, P., Gerbaud, O., Vergely, P., Wagani, I. et Mathieu, R., 2005. *ME Uranium deposits in the Arlit area (Niger)*. Éd par. J. Mao et F. P. Bierlein. Berlin: Springer-Verlag Berlin.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Abell, I., Duller, G. et Fuge, R., 1992. Mineral Microanalysis by Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1) : 53-57. doi:10.1039/ja9920700053.
- Pearce N.J.G., Perkins W.K., Westgate J.A., Gorton M.P., Jackson S.E., Neal C.R. et Chenery S.P. 1997. A compilation of new and published major and trace

- element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 21, 101-114.
- Pearson, C., Manning, S.W., Coleman, M., et Jarvis, K., 2005. Can tree-ring chemistry reveal absolute dates for past volcanic eruptions? *Journal of Archaeological Science* 32 (8) : 1265-1274. doi:10.1016/j.jas.2005.03.007.
- Peiffert C., Cuney. M, et Nguyen-Trung C., 1994. Uranium in granitic magmas. Part I : Experimental determination of solubility and fluid melt partition coefficients in the uranium oxide-haplogranite-H₂O-NaCO₃ system at 770°C, 2kbar, *Geochemica et Cosmochemica Acta*, v. 58, p. 2495-2507.
- Percival J.A. et Williams H.R., 1989. Late Quetico accretionary complex, Superior Province, Canada, *Geology*. 17 : 23-25.
- Perkins, W.T., Pearce, N.J.G., et Fuge, R., 1992. Analysis of Zircon by Laser Ablation and Solution Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 7 (4) : 611-616. doi:10.1039/ja9920700611.
- Perkins, W.T., Pearce, N.J.G., et Jeffries, T.E., 1993. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry - a New Technique for the Determination of Trace and Ultra-Trace Elements in Silicates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 57 (2): 475-482. doi:10.1016/0016-7037(93)90447-5.
- Perkins, W.T., Pearce, N.J.G. et Westgate, J.A., 1997. The development of laser ablation ICP-MS and calibration strategies: Examples from the analysis of trace elements in volcanic glass shards and sulfide minerals. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis* 21 (2): 175-190. doi: 10.1111/j.1751-908X.1997.tb00669.x.
- Philippe, S., Lancelot, J.R., Clauer, N. et Pacquet, A., 1993. Formation and evolution of the Cigar Lake uranium deposit based on U-Pb and K-Ar isotope systematics. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 30(4): 720-730.
- Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268-277.
- Poitrasson, F., Chenery, S. et Bland, D.J., 1996. Contrasted monazite hydrothermal alteration mechanisms and their geochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters* 145 (1-4) : 79-96. doi:10.1016/S0012-821X(96)00193-8.
- Poitrasson, F., Freydier, R., Mao, X., Mao, SS. et Russo, RE., 2005. Femtosecond laser ablation ICP-MS analysis of trace elements in solids. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 69 (10) : A54-A54.
- Polito, P.A., Kyser, K., et Stanley, C., 2009. 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* 44 (1) : 11-40. doi:10.1007/s00126-007-0162-2.

Punshon, T., Jackson, B.P., Bertsch, P.M., et Burger, J., 2004. Mass loading of nickel and uranium on plant surfaces: application of laser ablation-ICP-MS. *Journal of environmental monitoring: JEM* 6 (2) : 153-159. doi:10.1039/b310878c.

Q

Quirt, D., 1989. Host-rock alteration at Eagle Point South. Saskatchewan Research Council. SRC publication No. R-855-1-E-89, 72p.

R

Rainbird, R.H., Stern, R.A., Rayner, N. and Jefferson, C.W., 2007. Age, provenance, and regional correlation of the Athabasca Group, Saskatchewan and Alberta, constrained by igneous and detrital zircon geochronology. In: C.W. Jefferson and Delauney, G. (Editors), EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. Geological Survey of Canada. Bulletin 588

Ramaekers, P., 1990. Geology of the Athabasca Group (Helikian) in northern Saskatchewan. Sask. Geol. Surv., Sask. Miner. Res., Technical Report 1950. 49p.

Ramaekers, P., Jefferson, C.W., Yeo, G.M., Collier, B., Long, D.G.F., Drever, G., McHardy, S., Jiricka, D., Cutts, C., Wheatley, K., Catuneanu, O., Bernier, S., Kupsch, B., et Post, R.T., 2007. Revised geological map and stratigraphy of the Athabasca Group, Saskatchewan and Alberta. In: C.W. Jefferson and Delauney, G. (Editors), EXTECH IV: Geology and Uranium EXploration TECHnology of the Proterozoic Athabasca Basin, Saskatchewan and Alberta. Geological Survey of Canada. Bulletin 588.

Rasmussen, J.D., Cunningham, C.G., et Gauthier, A.M., 1986. Primary fluid inclusions in sphalérite from the Hack 1 and 2 mines, Mohave Country, Arizona : Geol. Soc. America (Abstract) 18: 404p

Rauch, S., Hemond, H/F., et Brabander, D.J., 2006. High spatial resolution analysis of sediment cores by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Limnology and Oceanography:Methods* 4: 268-274.

Reed, S.J.B., 1986. Ion microprobe determination of rare earth elements in accessory minerals. *Mineral. Mag.* 50, 3-15.

Reinhardt, H., Kriews, M., Miller, H., Lüdke, C., Hoffmann, E., et Skole, J., 2003. Application of LA-ICP-MS in polar ice core studies. *Analytical and bioanalytical chemistry* 375 (8) : 1265-1275. doi:10.1007/s00216-003-1793-5.

Renac, C., Kyser, K., Durocher, K., Dreaver, G., et O'Connor, T., 2002. Comparison of diagenetic fluids in the Proterozoic Thelon and Athabasca Basins, Canada: implications for protracted fluid histories in stable intracratonic basins. *Can. J. Earth Sci.* 39, 113–132.

- Richard, A., 2009. Circulation de saumures à la discordance socle / couverture sédimentaire et formation des concentrations uranifères protérozoïque (bassin de l'Athabasca, Canada). Thèse INPL lorraine.
- Richard, A., Pettke, T., Cathelineau, M., Boiron, M.C., Mercadier, J., Cuney, M., et Derome, D., 2010. Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova* 22 (4) : 303-308. doi:10.1111/j.1365-3121.2010.00947.x.
- Richard, A., Banks, D.A., Mercadier, J., Boiron, M.C., Cuney, M., et Cathelineau, M., 2011. An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and delta Cl-37 analysis of fluid inclusions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 75 (10) : 2792-2810. doi:10.1016/j.gca.2011.02.026.
- Richard, A., Rozsypal, C., Mercadier, J., Banks, D.A., Cuney, M., Boiron, M.-C., et Cathelineau, M., 2012. Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience* 5 (2): 142-146. doi:10.1038/NGEO1338.
- Richardson, C.A., Chenery, S.R.N., et Cook, J.M., 2001. Assessing the history of trace metal (Cu, Zn, Pb) contamination in the North Sea through laser ablation: ICP-MS of horse mussel *Modiolus modiolus* shells. *Marine ecology. Progress series* 211: 157-167.
- Rippert J.C., Koning E., Robbins J., Koch R., et Baudemont D. 2000. The Shea Creek Uranium Project, West Athabasca Basin, Saskatchewan, Canada. *Proceedings Geo Canada2000, The Millennium Geoscience Summit, GAC-MAC, Calgary*, pp. 570.
- Roeder, P.L., MacArthur, D., Ma, X.P., et Palmer, G R 1987. Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *American Mineralogist*, 72, 801-811.
- Roelandts I., 1981. Determination of light rare earth elements in apatite by X-ray fluorescence spectrometry after anion exchange extraction. *Anal Chem* 53:676-680
- Roelandts, I., 1988. Comparison of inductively coupled plasma and neutron activation analysis for precise and accurate determination of nine rare-earth elements in geological materials. *Chem. Geol.*, 67, 171-80.
- Rogers, P.S.Z., Iffy, D., Benjamin, C.J., et Maggiore, C.J., 1984. Geochemical applications of nuclear microprobes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* 9, 3, 671-476.
- Ronsbo, J. G., 1989. Coupled substitutions involving REEs and Na and Si in apatites in alkaline rocks from the Ilimaussaq intrusion, South Greenland, and the petrological implications. *Am. Mineral.*, 74, 896-901.

Root, K.G., 2001, Devonian Antler fold and thrust belt and foreland basin development in the southern Canadian Cordillera: Implications for the Western Canada Sedimentary Basin: *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, v. 49, p. 7–36.

S

Scheglov, A.D., Moskaleva, V.N., et Markovsky B.A., 1993. Magmatism and metallogeny of riftogenic systems of eastern part of the Baltic Shield. St-Petersburg, Nedra.

Schwinn, G. et Markl, G., 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chemical Geology*, 216: 225-248.

Serov, L., 2011. Métallognèse de l'uranium dans la région de Lista (Péninsule de Kola, Russie). Thèse université de Lorraine, 168p.

Shand, S.J., 1947. Eruptive rocks; their genesis, composition, classification, and their relation to ore-deposits, with a chapter on meteorites. T. Murby; J. Wiley, London; New York.

Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, A32: 751-767.

Shimuzu, N., et Hart, S.R., 1981. Isotope fractionation in secondary mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*, vol. 53, pp. 1303-1311.

Sinclair, DJ., et McCulloch, MT., 2004. Corals record low mobile barium concentrations in the Burdekin River during the 1974 flood: evidence for limited Ba supply to rivers? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 214 (1–2): 155-174. doi:10.1016/j.palaeo.2004.07.028.

Smith, K., Horton, K., Watling, R.J., et Scoullar, N., 2005. Detecting art forgeries using LA-ICP-MS incorporating the in situ application of laser-based collection technology. *Talanta* 67 (2) : 402-413. doi:10.1016/j.talanta.2005.06.030.

Stacey, J.S., et Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 26: 207-221.

Stadlbauer, C., Prohaska, T., Reiter, C., Knaus, A., et Stingeder, G., 2005. Time-resolved monitoring of heavy-metal intoxication in single hair by laser ablation ICP-DRCMS. *Analytical and bioanalytical chemistry* 383 (3) : 500-508. doi:10.1007/s00216-005-3283-4.

Stern, T.W., Goldich, S.S. et Newell, M.F., 1966. Effects of weathering on the U-Pb ages of zircon from the Morton Gneiss, Minnesota. *Earth and Planetary Sciences Letters*, 1: 369-371.

Stern R.A., Percival J.A., et Mortensen J.K., 1994. Geochemical evolution of the Minto Block : a 2.7 continental magmatic arc built on the Superior proto-craton, *Precambrian Research*, v.65-1, p. 115-154. Maurice, 1977

Strnad, L., Ettler, V., Mihaljevic, M., Hladil, J., et Chrastny, V., 2009. Determination of trace Elements in Calcite Using Solution and Laser Ablation ICP-MS- Calibration to NIST SRM Glass and USGS MACS Carbonate and Application to Real Landfill Calcite. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 33 (3) : 347-355.

T

Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y., et Shimizu, H., 2002. W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chemical Geology* 184 (3-4) : 311-335. doi:10.1016/S0009-2541(01)00388-6.

Tao, G., Fujikawa, Y., Mitsui, M., et Yamada, R., 2002. Determination of mercury in sediment samples by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (5) : 560-562. doi:10.1039/b202002p.

Toe, W., 2012. Minéralisation uranifère de la ceinture orogénique Pan-africaine du Damara (Namibie) : implication de la fusion partielle de la migration et de la mise en place des magmas sur le remaniement de la croûte continentale et sur la métallogénie de l'uranium. Thèse université de Lorraine.

Thomas, R.J., Armstrong, R.A., et Eglington, B.M., 2003. Geochronology of the Sikombe Granite, Transkei, Natal Metamorphic Province, South Africa. *South African Journal of Geology* 106 (4) : 403-408. doi:10.2113/106.4.403.

Tilton, G.R., 1960. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages. *Journal of Geophysical Research*, 65: 2933-2945.

Trejos, T., et Almirall, J.R., 2005. Sampling strategies for the analysis of glass fragments by LA-ICP-MS: Part II: Sample size and sample shape considerations. *Talanta* 67 (2) : 396-401. doi:10.1016/j.talanta.2005.01.033.

Turpin, L., Leroy, J., et Sheppard, S.M.F., 1990. Isotopic systematics (O, H, C, Sr, Nd) of superimposed barren and U-bearing hydrothermal systems in a Hercynian granite, Massif Central, France. *Chemical Geology* 88: 85-96.

U

Ulens, K., Moens, L.; Dams, R., Vanwinckel, S., et Vandeveldel, L., 1994. Study of Element Distributions in Weathered Marble Crusts Using Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (11) : 1243-1248. doi:10.1039/ja9940901243.

Urban, H., Stribny, B., Zereini, F., et Ye, Y., 1995. Geochemistry and Metallogenesis of Lower Carboniferous Black Shale-Hosted Ore-Deposits, Ne Rhenish

Massif, Fr Germany. *Ore Geology Reviews* 9 (5): 427-443. doi:10.1016/0169-1368(94)00023-H.

W

- Wei, G., Shenghong, H., et Yuee, P., 2008. High-Resolution Trace Element Profiles in Calcium Carbonate Shells using LA-ICP-MS: An environmental Proxy and Biogeochemical Cycling?. *Conférence Publications*, 4480-4483.
- Weill, D.F., et Drake, M.J., 1973. Europium Anomaly in Plagioclase Feldspar: Experimental Results and Semiquantitative Model. *Science* 180 (4090) : 1059-1060. doi:10.1126/science.180.4090.1059.
- Wenrich, K., 1985. Mineralization of Breccia pipe in Northern Arizona. *Economic Geology*, 80: 1722-1735.
- Wenrich, K.J. et Sutphin, H.B., 1989, Lithotectonic setting necessary for formation of a uranium rich, solution collapse breccia pipe province, Grand Canyon region, Arizona, in *Metallogenesis of uranium deposits*, Proceedings of a technical committee meeting on metallogenesis of uranium deposits organized by the International Atomic Energy Agency and held in Vienna, 9-12 March 1987: Vienna, Austria, International Atomic Energy Agency, p. 307-344.
- Wenrich, K.J., Billingsley, G.H., et Huntoon, P.W., 1996. Breccia pipe and geologic map of the northeastern Hualapai Indian Reservation and vicinity, Arizona: U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Series Map I-2522 (2 plates, scale 1:48,000, 16 p text).
- Wenrich, K.J., et Huntoon, P.W., 2000. Breccia-pipe and geologic map of the southeastern part of the Hualapai Indian Reservation and vicinity, Arizona: U.S. Geological Survey Miscellaneous Investigations Map I-2643, scale 1:48,000, 2 plates, 18 p. text.
- Wenrich, K.J. et Titley, S.R., 2008, uranium exploration for northern Arizona breccia pipes in the 21st century and consideration of genetic models, *in*: Spencer, J.E. and Titley, S.R., eds., *Ores and ore genesis circum-Pacific tectonics, geologic evolution, and ore deposits*, Arizona Geological Society Digest 22, p. 295-309.
- Wetherill, G.W., 1956. Discordant uranium-lead ages. *Transactions of the American Geophysical Union*, 37:320-326.
- Wiedenbeck, M., Hanchar, J.M., Peck, W.H., Sylvester, P., Valley, J., Whitehouse, M., Kronz, A., Morishita, Y., Nasdala, L., Fiebig, J., Franchi, I., Girard, J.P., Greenwood, R.C., Hinton, R., Kita, N., Mason, P.R.D., Norman, M., Ogasawara, M., Piccoli, P.M., Rhede, D., Satoh, H., Schulz-Dobrick, B., Skar, O., Spicuzza, M.J., Terada, K., Tindle, A., Togashi, S., Vennemann, T., Xie, Q., et Zheng, Y.F., 2005. Further Characterisation of the 91500 Zircon Crystal. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 28 (1) :9-39.
- Wood, S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium:1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes

and inorganic REE speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82 : 159-186.

X

Xiaolin, W., Zhijun, J., WenXuan, H., JunTao, Z., YiXiong, Q., JingQuan, Z., et Qing L., 2009. Using in situ REE analysis to study the origin and diagenesis of dolomite of Lower Paleozoic, Tarim Basin. *Science in China Series D: Earth Sciences*, 52 (5) : 681-693.

Xie, X., Yn Ming, C., Wang, C., Li, L., et Shen, H., 1989. Geochemical reference samples GSD 9-12, GSS 1-8, GSR 1-6. *Geostandards Newsletter* 13: 93-179.

Y

Yongliang, X., et Yusheng, Z., 1991. The mobility of Rare-Earth Elements During Hydrothermal Activity : A review. *CHinese Journal of GeoChemistry*, 10 (4) 296-305.

Young, E., Myers, A-T., Munson, E.L., et Conklin, N.M. 1969. Mineralogy and geochemistry of fluorapatite from Cerro De Mercado, Durango, Mexico. U.S. Geological Society Professiona Paper,650D, D84D93.

TABLE DES FIGURES

Chapitre I

- Fig. I.1 : Position des types de gisements d'uranium en relation avec les principaux processus de fractionnement durant le cycle géologique. Figure extraite de Cuney (2009).....14
- Fig. I.2 : A gauche localisation géographique des gisements d'uranium étudiés. A droite, spectres de terres rares normalisées aux chondrites des oxydes d'uranium de 6 types de gisements différents. Figure modifiée de(Mercadier et al. 2011a).....23

Chapitre II

- Fig. II.3 : Diagramme présentant la courbe Concordia qui est le lieu des points pour lesquels les deux méthodes donnent le même âge. La droite discordia noir est un exemple de perte de plomb à un instant T1 d'un minéral qui a cristallisé à T0.39
- Fig. II.4 : Ablation laser ICP-MS installée à l'UMR G2R. On distingue le laser d'ablation (MicroLas) le microscope permettant de focaliser le laser et de contrôler le diamètre d'ablation. L'ICP-MS (série 7500, Agilent) est situé au dernier plan.42
- Fig. II.5: Cellule d'ablation et série de diaphragmes permettant de choisir le diamètre du cratère d'ablation entre 5 μm et 160 μm43
- Fig. II.6 : Mélangeur argon-hélium mis au point au laboratoire des Sciences de la Terre et de l'Environnement de l'université de Leeds.44
- Fig. II.7: Schéma simplifié du dispositif LA-ICP-MS installé au G2R.44
- Fig. II.8 : Incertitudes (%) pour les meilleurs et les moins bonnes analyses pour un cratère avec chacune des deux méthodes. GH2c= gaz H₂ en réaction, Sgc= sans gaz en collision-réaction. La zone gris clair représente l'écart d'incertitude entre la meilleur et la moins bonne analyse par cratère pour la méthode Sgc ; la zone gris foncé représente l'écart entre la moins bonne et la meilleure analyse par cratère pour la méthode GH2c.88
- Fig. II.9 : Reproductibilité (en pourcentage) obtenue entre les moyennes des 10 cratères pour chacune des deux méthodes. GH2c= gaz H₂ en collision-réaction, Sgc= sans gaz de collision-réaction.90
- Fig. II.10 : Récapitulatif des exactitudes par rapport aux valeurs fournies par le SARM (A) et par rapport aux valeurs fournies par GeoReM (B). Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH2c= gaz H₂ en collision-réaction. Les barres d'erreurs représentent les reproductibilités respectives obtenues pour chacune des deux méthodes.90
- Fig. II.11 : Incertitudes relatives pour deux diamètres d'ablation. La zone grise claire représente les incertitudes pour un diamètre de 16 μm , la zone grise foncée pour un diamètre de 60 μm95
- Fig. II.12 : Exactitudes obtenues pour l'analyse des terres rares par ablation laser ICP-MS sur apatite à 16 et 60 μm de diamètre d'ablation. Les valeurs de référence sont celles fournies par le SARM (Tableau II.9). La zone grise claire représente un écart de 10% à la valeur du SARM, la zone grise foncée un écart de 20%.97
- Fig. II.13 : Spectres ETR obtenus par LA-ICP-MS et ICP-MS pour les échantillons de A) Chatenet, B) Chaillac, C) Saint Valbert. D) Exactitude exprimée en % pour les trois échantillons.104

Chapitre III

- Fig. III.14 : Localisation du bassin d'Athabasca dans le Saskatchewan (modifié de Card et al. 2007).111
- Fig. III.15 : Synthèse des datations isotopiques U/Pb réalisées sur des oxydes d'uranium du bassin d'Athabasca, issu de la littérature (modifié de Mercadier 2008). Les intercepts supérieurs (rectangles pleins) et inférieurs (rectangles vides) sont donnés avec leurs incertitudes. Sources : (1) Cumming et Krstick, 1992, (2) Fayek et al., 2000, (3) Fayek et al. 2002a, (4) Fayek et al. 2002b, (5) Hoeve et al., 1985, (6) Bell, 1985, (8) Andrade, 1989, (9) Davidson et Ganghi, 1989, (10) Cuney et al., 2003, (11) Philippe et al., 1993, (12) Alexandre et Kyser, 2003, (13) Kister, 2003, (14) Alexandre et Kyser, 2006, (15) Alexandre et al., 2009, (16) Mercadier, 2008, (17) Alexandre et al., 2011, (18), Cloutier et al., 2009, (19) Cloutier et al., 2010.114
- Fig. III.16 : Coupe schématique des différentes localisations géologiques des occurrences minéralisées du gisement de Shea Creek.....116
- Fig. III.17: Photographie par microscopie optique et électronique de l'échantillon 9603-1. A) Photographie de l'échantillon macroscopique. B) Photographie de l'échantillon macroscopique après préparation pour analyse. C) Photographie MEB réalisée sur l'oxyde d'uranium collomorphe. D) Photographie MEB réalisée sur l'oxyde d'uranium de première génération. U1= uranium de première génération, Q= quartz. Les d'analyses SIMS (en blanc environ 10µm de diamètre) et LA-ICP-MS (en gris et noir, 24 µm de diamètre) sont facilement reconnaissables.....120
- Fig. III.18 : Photographie MEB de différents oxydes d'uranium de l'échantillon 9545-44B.A) Relation entre l'uraninite anguleuse peu altérée (HAZ et l'altération LAZ) B) Agrandissement sur l'uraninite anguleuse de la photo A. C) Agrandissement sur l'oxyde d'uranium altéré de la photo A. D et E) Autres grains d'uranium anguleux (D) ou arrondis (E) représentatifs des zones moins altérées, HAZ. F) Autre oxyde d'uranium, dont l'altération a effacé les formes anguleuses, dans lequel on distingue une relique d'un oxyde d'uranium beaucoup plus riche en Pb., Q= quartz, ZnS = Sphalérite. HAZ= oxydes d'uranium à forte réflectivité en électrons rétrodiffusés, LAZ= zone à faible réflectivité, donc altéré. Les ellipses blanches représentent les positions des analyses SIMS et les cercles gris avec un chiffre les positions des analyses LA-ICP-MS.121
- Fig. III.19: Photographie en microscopie électronique à balayage d'un grain d'oxyde d'uranium arrondi dans la matrice gréseuse de l'échantillon 9545-44A. Les cratères issus des analyses par LA-ICP-MS (ronds noirs) et par sonde ionique (losanges) sont visibles.122
- Fig. III.20 : Concentrations en % poids d'oxyde (SiO_2 , CaO , PbO , UO_2) obtenues par microsonde électronique sur les différentes générations d'oxydes d'uranium des échantillons, 9603-1, 9545-44A et 9545-44B.125
- Fig. III.21: Graphiques Concordia réalisés sur les uraninites des échantillons : 9603-1 fragment (A), collomorphe (B) ; 9545-44A (C) ; 9545-44B, Zone HAZ (D) et zone HAZ et LAZ (E). Sur la concordia E, les analyses réalisées dans la zone HAZ sont proches de l'intercept inférieur et les analyses réalisées sur la zone LAZ sont proches de l'intercept supérieur.128
- Fig. III.22 : spectres de terres rares normalisés aux chondrites de l'échantillon 9603-1 fragment (A), collomorphe (B), 9545-44A (C) et 9545-44B (D). E : fractionnement des terres rares légères (La/Sm) en fonction du fractionnement des terres rares lourdes (Tb/Yb). Les barres d'erreurs représentent les incertitudes pour les analyses

ponctuelles respectives. F : intensité de l'anomalie en europium (Eu^*/Eu) en fonction de la somme des terres rares (sans Y) pour chaque analyse.....	131
Fig. III.23: Photographie au MEB en mode électrons rétrodiffusés de l'échantillon 9545-25 : a) vue générale montrant les différents domaines LAZ et HAZ. B) agrandissement sur le grain du coin inférieur droit de la photographie A. Les ellipsoïdes blanches représentent les analyses SIMS et les cercles gris les analyses LA-ICP-MS.	134
Fig. III.24: Photographie au MEB de l'échantillon 9545-13. A) Photographie d'une sphérule de pechblende. B) Agrandissement sur la même sphérule montrant l'absence totale d'altération. Les cercles gris représentent les analyses LA-ICP-MS, les analyses (7), (8) ; (9) et (10) obtenues dans l'alignement des 6 autres. Les deux droites noires représentent les transects analysés par SIMS pour datation.	134
Fig. III.25: Photographies au MEB par électrons rétrodiffusés de l'échantillon 9545-14. A) photographie d'une zone dépourvue d'APS. B) photographie d'une deuxième zone dépourvue d'APS, c) agrandissement sur les agrégats d'oxydes d'uranium HAZ. D) détail du contact entre la zone claire LAZ et la zone sombre HAZ de la photographie A.les cercles gris représentent les analyses par LA-ICP-MS et les ellipses blanches, les analyses par SIMS.	135
Fig. III.26: diagrammes binaires présentant les analyses par sonde électronique des oxydes d'uranium des échantillons, 9545-13, 9545-14 et 9545-25.....	138
Fig. III.27 : Diagramme Concordia de l'échantillon 9545-13 (A), 9545-14 (B) et 9545-25 (C)	140
Fig. III.28: Spectres des terres rares normalisés aux Chondrites pour les oxydes d'uranium tardifs des échantillons 9545-13 (A), 9545-14 (B), 9545-25 (C).	141
Fig. III.29 : Evolution des spectres de terres rares et de la somme des terres rares en fonction de l'âge des échantillons. Les couleurs des spectres normalisés aux chondrites correspondent aux couleurs des échantillons utilisés sur l'échelle des temps. Les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales obtenues pour chaque échantillon.	146
Fig. III.30 : Récapitulatif des spectres de terres rares obtenus sur les oxydes d'uranium de différents gisements du bassin del'athabasca (Mercadier 2008, Pagel 1987)).	147
Fig. III.31 : Concentrations en terres rares normalisées aux chondrites pour les carbonates de Rabbit Lake (A, B, et C). Un spectre réalisé par technique globale (ICP-MS) par les services du SARM a été reporté sur la figure C.....	151
Fig. III.32 : Spectres obtenus sur les carbonates comparés à ceux des uraninites de Rabbit Lake (Pagel 1987) et Shea Creek.....	152
Fig. III.33 : A)Carte de localisation du bassin du Thelon par rapport au bassin d'Athabasca.Carte de localisation des gisement de Kiggavik (KG) et Boomrang Lake (BL).....	159
Fig. III.34 : Photographie des échantillons et des lames minces 9568-38 (à gauche) et 9568-39 (à droite)	161
Fig. III.35 : Photographies obtenues au MEB des minéralisations uranifères d'End Grid, bassin du Thelon avec la localisation des cratères d'ablation laser (cercles noir et blanc) pour les analyses LA-ICP-MS. On distingue les zones à numéros atomique moyen élevé (HAZ) et à numéros atomique moyen faible A) échantillon 9568-38, B) échantillon 9568-39, C) agrandissement sur les altérations de l'échantillon 9568-38, D) agrandissement sur les altérations de l'échantillon 9568-39.....	161

- Fig. III.36: Diagramme Concordia montrant les résultats des datations isotopiques U/Pb réalisées sur les échantillons 9568-39 (droite), 9568-39 (gauche) (données M. Brouand réalisées à la microsonde ionique CAMECA IMS 1270 au CRPG).163
- Fig. III.37 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les échantillons d'End Grid, bassin du Thelon. A) échantillon 9568-38, B) échantillon 9568-39.....164

Chapitre IV

- Fig. IV.38 : Localisation de la sous province de Bienville et Minto dans le Nord du Québec, A : zone de prélèvement de l'échantillon 566, B : zone de prélèvement des échantillons 417 et 418 et C : zone de prélèvement de l'échantillon 305 daté par sonde ionique (Drouet 2012).173
- Fig. IV.39 : Carte de localisation du prospect de Way Lake au Sud Est du bassin d'Athabasca, Saskatchewan, Canada. L'échantillon dont les uraninites ont été analysées par LA-ICP-MS provient de l'occurrence minéralisée de Fraser Lake B. (carte modifiée de Mercadier et al. Soumis).....176
- Fig. IV.40 : Localisation géographique et litho-tectonique du district de Litsa (carte modifiée de Shcheglov, t al. 1993, Balagansky, et al., 2001, Glebovitdky, 2005 et Mikhailov et Afanasieva, 2007). 1 : sédiments mézoprotérozoïques ; 2 : bloc de Murmansk, orthogneiss et Tonalite Trondhjemite Granite (TTG) (2.5 à 3 Ga) ; 3 : ceinture de roches vertes Voron'ya-Kolomozero, formation volcanosédimentaire (2.9 à 2.6 ga) ; 4 : bloc Central Kola, paragneiss, schiste et TTG (2.9 à 2.8 Ga) ; 5 : bloc d'Inari, gneiss granitique, gneiss à biotite et migmatite (2.7 à 2.0 Ga) ; 6 : zone de pechenga, formation magmato-volcanique de rifting (2.5 à 1.7 Ga) ; 7 : complexe granitoïdique de Litsa-Araguba (1.76 Ga) ; 8 à 10 : minéralisation d'oxydes d'uranium, 8 : Archéen (2.75 à 2.65 Ga); 9 : Protérozoïque (2.2 à 2.1 Ga) (Namvara=4, Cheptjavr=5); 10 : Paléozoïque (400 à 300 Ma).178
- Fig. IV.41 : Carte géologique de la partie sud de la ceinture orogénique du Damara avec localisation des principaux dépôts d'uranium associés aux alaskites : (V) Valencia, (R) Rössing, (SK) SK, (G) Goanikontes, (I) Ida (d'après Jacob et al. 1986).179
- Fig. IV.42 : Diagramme A/CNK-A/NK (Shand, 1947) permettant de distinguer les lignées magmatiques peralumineuses, métalumineuses et peralcalines. Les points rouges représentent les échantillons faisant l'objet d'analyse ponctuelle des terres rares par LA-ICP-MS sur les oxydes d'uranium.181
- Fig. IV.43 : Diagramme chimico-minéralogique A-B montrant les variations de peraluminosité (index A) en fonction du fractionnement (index B). (Diagramme de Debon et Lefort, 1988). Les points rouges représentent les échantillons sans lesquels les oxydes d'uranium ont fait l'objet d'une analyse ponctuelle par LA-ICP-MS183
- Fig. IV.44 : Diagramme minéralogique Q-P montrant les principaux faciès d'après leur teneur en quartz (index Q), en plagioclases (index P dans le sens négatif) et en feldspaths potassiques (index P dans le sens positif) (diagramme de Debon et Lefort, 1988). Les points rouges représentent les échantillons dont les oxydes d'uranium ont fait l'objet d'analyses ponctuelles par LA-ICP-MS.....185
- Fig. IV.45 : Histogramme des âges chimiques obtenus sur des uraninites.186
- Fig. IV.46 : Diagramme Concordia avec les données isotopiques obtenues sur l'uraninite de l'échantillon 305.....187
- Fig. IV.47 : Diagramme Concordia représentant les données isotopique obtenues sur une uraninite de l'échantillon 09-50-233 de Frazer Lake.....188
- Fig. IV.48 : Datation sur uraninite de Namara (A) et Cheptjavr (B) (Serov 2011)189

Fig. IV.49 : Diagramme Concordia réalisé sur une uraninite de l'échantillon d'Ida.	190
Fig. IV.50 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites paléoprotérozoïques de Cheptjavr (Russie), Le spectre ETR obtenu sur la roche totale à été représenté pour comparaison.	191
Fig. IV.51 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites paléoprotérozoïques de Faser Lake (Canada).	193
Fig. IV.52 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour les uraninites des échantillons 417, 418 566 et 305. Le spectre ETR obtenu sur la roche totale a été représenté pour comparaison avec les échantillons 417 et 566 et 305.	195
Fig. IV.53 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour un échantillon du gisement de Rössing (Namibie).	197
Fig. IV.54 : Spectres ETR normalisés aux chondrites pour une uraninite et la roche totale d'un échantillon du gisement du dôme d'Ida (Namibie).	198
Fig. IV.55 : Diagramme représentant l'évolution des fractionnements entre ETR légères et lourdes. Le cercle pointillé 9603 représente les valeurs obtenues pour l'échantillon d'Athabasca de type discordance le moins fractionné.	199
Fig. IV.56 : Diagramme représentant l'anomalie en europium en fonction de l'anomalie en cérium obtenus sur les uraninites des différentes localités. Le cercle pointillé 9603 représente les valeurs obtenues pour l'échantillon d'Athabasca de type discordance.	201
Fig. IV.57 : Localisation géographique et géologique des gisements d'uranium : A) Bois Noirs dans le Massif Central, B) Chardon, Commanderie et Ecarpière en Vendée (cartes extraites de Cathelineau 1982a et Cuney, 1974).	210
Fig. IV.58 : Spectres de terres rares normalisés aux chondrites obtenus sur les oxydes d'uranium de 4 gisements différents de Vendée, Commanderie, Ecarpière, Chardon et du Massif Centrale, Bois Noirs. Les spectres en noir servent à mettre en valeur les différentes formes ou les niveaux de concentrations possibles dans un même échantillon.	217
Fig. IV.59 : Spectres de terres rares normalisés aux chondrites des pechblendes et des fluorines et dolomites associés pour trois échantillons d'Ecarpière (ECA1, E4 et MC79) et un de Chardon (CH512)	218
Fig. IV.60 : Carte de localisation des pipes étudiés dans le nord de l'Arizona. Les 7 pipes desquels proviennent les uraninites étudiées sont localisés sur la carte. Les couleurs correspondent à celles utilisées pour différencier les analyses LA-ICP-MS (dans les figures présentées ci-après) (carte modifiée de Wenrich et Sutphin, 1989).	225
Fig. IV.61 : Caractéristiques et géologie générale des pipes bréchifiés de la région du Grand Canyon de l'Arizona (Figure modifié de Wenrich et al., 1996)	228
Fig. IV.62 : Photographie en lumière réfléchie de six échantillons provenant de six pipes différents. Les points roses représentent les analyses réalisées à la microsonde électronique et les cercles rouges les analyses réalisées en LA-ICP-MS. Pinenut (haut, gauche); Sage (haut droite); Hermit (milieu gauche); Orphan (milieu droite); Hack2 (bas gauche) et Kanab North (Bas droite).	229
Fig. IV.63 : Diagrammes binaires des concentrations en poids % dans les uraninites A) PbO versus UO ₂ . B) CaO versus PbO/UO ₂ . C) SiO ₂ versus PbO/UO ₂ . Les couleurs utilisées sont les mêmes que celles utilisées dans la table 2. La zone grisée représente les analyses où le plomb est sous la limite de détection, les analyses	

localisées dans ces zones ne sont données qu'à titre indicatif pour comparaison des concentrations relatives des autres éléments.	233
Fig. IV.64 : Age chimique obtenu à partir des analyses EPMA en U-Pb pour les oxydes d'uranium d'Orphan, Hack2 et Kanab North.....	234
Fig. IV.65 : Variation des concentrations en ETR des uraninites des pipes d'Arizona visualisées sur les spectres normalisés aux chondrites. A) Sage et Pinenut, B) Hermit et Orphan, C) Kanab North, Hack2 et Pigeon. D) superposition des domaines pour les spectres de Kanab North et Pinenut. Chaque domaine coloré représente le domaine de variation du spectre pour chaque pipe en incluant les incertitudes de mesures.....	237
Fig. IV.66 : La_n/Sm_n versus Tb_n/Yb_n montrant le fractionnement des terres rares légères en fonction de celui des lourdes, pour les sept pipes étudiées. (n)= valeurs normalisées aux chondrites. B) Anomalie en europium en fonction de la concentration globale en terres rares.	238
 Chapitre V	
Fig. V.67 : Graphique présentant le fractionnement des ETR en fonction de la concentration globale pour les différents types de gisements d'uranium. L'échelle logarithmique pour les spectres ETR normalisé aux chondrites et donnée en exemple en bas à droite.	249
Fig. V.68 : Représentation schématique de la mobilité des terres rares lors des altérations des roches magmatiques du socle du bassin d'Athabasca (modifié de Mercadier 2008).	253
Fig. V.69 : Résultat de simulation de spéciation de La et Lu pour un fluide simulé à 300°C et Psat. Le pourcentage de chaque espèce d'ETR est donné en fonction du pH. Les lignes pointillées verticales représentent les pH minima de saturation du fluide vis à vis de l'assemblage minéral noté. La flèche représente le point de pH neutre à 300°C et Psat (figure issue de Hass et al., 1995).....	255
Fig. V.70 : Spectres d'ETR normalisés aux chondrites des fluorines d'Ecarpière (Vendée) associées à des gisements d'uranium, de Chaillac et Chatenet (Massif Central) et Saint Valbert (Vosges) non associées à des gisements d'uranium.	260

TABLE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Rayons ioniques des éléments pouvant se substituer à l'uranium dans le réseau des oxydes d'uranium (Shannon, 1976).....	18
Tableau I.2 : Rayon ionique (en nanomètres) des éléments des terres rares trivalentes, en coordination octaédrique avec l'oxygène (Shannon 1976).....	19
Tableau I.3 : Valeurs des constantes de désintégration λ pour les systèmes isotopiques radioactifs U-Pb.....	20

Chapitre II

Tableau II.4 : Paramètres instrumentaux relatifs au programme d'analyse par sonde électronique cameca SX100 pour les oxydes d'uranium.....	37
Tableau II.5 : récapitulatif des paramètres d'analyse avec et sans l'utilisation de la cellule de collision réaction.....	85
Tableau II.6 : Récapitulatif des limites de détection, des moyennes et de leurs incertitudes pour les meilleurs et moins bonnes analyses par cratère, obtenues avec les deux méthodes. Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH ₂ c= gaz H ₂ en réaction.....	87
Tableau II.7 : Récapitulatif de la reproductibilité et de l'exactitude obtenue sur l'échantillon GSR-6 avec les deux méthodes d'analyses. Sgc= sans gaz de collision-réaction, GH ₂ c= gaz H ₂ en collision-réaction. Moy = moyenne entre les 10 cratères, σ^* = écart type entre les moyennes des 10 cratères, représente la reproductibilité exprimée en ppm. Repro.= reproductibilité exprimée en pourcentage. L'exactitude est obtenue par comparaison aux données de référence de GeoRem, et SARM.....	89
Tableau II.8 : Récapitulatif des valeurs existantes dans la littérature pour les concentrations en terres rares. 1 :Young et al.1969 ; 2 :Rogers et al. 1984 ; 3 :Roeder et al. 1987 ; 4 :Brunfelt et Roelandts, 1974 ; 5 :Roelandts 1981, 6 :Roelandts, 1988 ; 7 :Reeds, 1986 ; 8 :Ronsbo, 1989.....	93
Tableau II.9 : Limites de détection, moyennes et incertitudes pour la meilleure et la moins bonne analyse par cratère, reproductibilité et exactitudes pour chacun des deux diamètres d'ablation, 16 et 60 μ m. les valeurs de référence utilisées pour le calcul de l'exactitude est également reporté.....	96
Tableau II.10 : Récapitulatif des laboratoires et des techniques employées pour la caractérisation du zircon 91500 (tableau de Wiedenbeck et al. 2005).....	98
Tableau II.11 : Récapitulatif des caractéristiques des analyses des terres dans le zircon 91500. Zr, Hf et Si ont été utilisés en standard interne. Les valeurs de référence sont les valeurs données dans Wiedenbeck et al., (2005) avec le système d'analyse le plus proche du notre, à savoir un quadripôle couplé à un laser de 193 nm. Les incertitudes (incert) sont données à titre d'exemple et représentent l'écart relatif aux concentrations calculé pour un seul cratère d'ablation. La moyenne est calculée à partir de 4 cratères d'ablation, * signifie qu'un seul cratère a permis d'obtenir une concentration supérieure à la limite de détection. Les reproductibilités (Repro), les exactitudes (Exact) et les différences entre les deux diamètres (dif 16-60) sont donnés en %.....	99
Tableau II.12 : Récapitulatif des concentrations (ppm), des incertitudes (ppm) pour chaque analyse, des reproductibilités (%) entre les analyses, des exactitudes (%)	

(Comparées aux valeurs obtenues par ICP-MS, SARM) en ETR obtenues par LA-ICP-MS.....	103
--	-----

Chapitre III

Tableau III.13 : Récapitulatif des localisations des zones de prélèvement des échantillons et descriptif rapide. Les cotes de profondeur des échantillons et de la discordance sont données en mètre.	118
Tableau III.14: Composition en éléments majeurs des oxydes d'uranium des échantillons 9603-1, 9545-44A et 9545-44B., Dev. Std= déviation standard, Min = valeur minimale, Max= valeur maximale, nb= nombre de points d'analyses utilisés pour le calcul de la moyenne et de la déviation standard.....	123
Tableau III.15: Concentrations en ETR obtenues par LA-ICP-MS sur les uraninites précoces. Σ LETR= La, Ce, Pr, Nd et Σ HETR= Er, Tm, Yb, Lu.	132
Tableau III.16 : Concentrations en % poids d'oxyde, des éléments majeurs des oxydes d'uranium tardifs (échantillons 9545-14, 9545-13 et 9545-25).Dev. Std = déviation standard, Min= valeur minimale, Max= valeur maximale, Nb= nombre de points utilisés pour le calcul de la moyenne et de la déviation standard.	136
Tableau III.17 : récapitulatif des concentrations en ETR obtenues par LA-ICP-MS sur les uraninites tardives. Σ LETR= La, Ce, Pr, Nd et Σ HETR= Er, Tm, Yb, Lu.....	142
Tableau III.18 Concentration des éléments majeurs des oxydes d'uranium d'End Grid	162
Tableau III.19 : Récapitulatif des analyses des terres rares dans les oxydes d'uranium par LA-ICP-MS sur les deux échantillons du gisement de d'End Grid (Kiggavik).	165

Chapitre IV

Tableau IV.20 : Récapitulatif des faciès et abondances des minéraux accessoires : Aln=Allanite ; Ap=Apatite ; Nb-Ta=Niobiotantales ; Ep=Epidote lié à l'altération, Ep sur Aln= épidote en épitaxie sur allanite ; Mnz=Monazite ; Tnt=Titanite ; U=Uraninite (ou Pechblendé) ; Uth=Uranithorianite ; Xtm=Xenotime ; Zrn=Zircon. En bleu sont repérés les échantillons dont les uraninites ont été analysées (modifié de Drouet 2012).	174
Tableau IV.21 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Cheptjavr (Russie) avec un diamètre d'ablation de 60 μ m.....	191
Tableau IV.22 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Fraser Lake (Canada) avec un diamètre d'ablation de 32 μ m.....	192
Tableau IV.23 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur quatre uraninites de Bienville et Minto (Nord Quebec) avec des cratères ayant des diamètres allant de 24 à 44 μ m.....	194
Tableau IV.24 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite de Rössing (Namibie) avec un diamètre d'ablation de 32 μ m.	196
Tableau IV.25 : Concentrations et incertitudes obtenues pour chaque analyse réalisée sur une uraninite d'un pegmatoïde du dôme d'Ida (Namibie) avec un diamètre du cratère d'ablation de 24 μ m.	198
Tableau IV.26 : Récapitulatif des fractionnements entre ETR légères et lourdes dans les uraninites et la roche total associé ainsi que le contenu en uranium de la roche total.	204
Tableau IV.27 : Récapitulatif des rapports de fractionnement ; les valeurs utilisées pour le calcul des rapports sont les valeurs normalisées aux chondrites. B et M= Bienville et Minto.....	205

Tableau IV.28 : Représentation des proportions relatives en % d'oxydes pour les éléments majoritaires de l'échantillon 'MC79' analysés par LA-ICP-MS et ramenées à 100% d'oxydes.	212
Tableau IV.29 : Représentation des proportions relatives en % d'oxydes pour les éléments majoritaires de l'échantillon 'CH512' analysés par LA-ICP-MS et ramenées à 100% d'oxydes.	213
Tableau IV.30 : Concentration (ppm) en ETR des oxydes d'uranium d'Ecarpière, Commanderie, Chardon (Vendée) et Bois noirs (Massif centrale).....	216
Tableau IV.31 : Production en uranium des pipes bréchifiées de l'Arizona (d'après Wenrich et Titley, 2008).....	226
Tableau IV.32 : Composition chimique en poids % des uraninites réalisées par sonde électronique, M= moyenne, \pm =erreur relative, nbr= nombre d'analyses utilisées pour le calcul de la moyenne et de l'erreur relative, Val= nombre de valeur insuffisant, la moyenne de la zone correspondante ne présente alors qu'une seule analyse localisée au dessus de la limite de détection, <LDD= inférieur à la limite de détection.....	232
Tableau IV.33 : Concentration en terres rares (ppm) dans les uraninites des pipes d'Arizona analysées par LA-ICP-MS. Chaque moyenne et sont erreur représentent les concentrations en ETR pou un cratère d'ablation.....	236

ANNEXE

PUBLICATIONS



Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature

Mathieu Leisen, Jean Dubessy*, Marie-Christine Boiron, Philippe Lach

G2R, Université de Lorraine, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

Received 5 May 2011; accepted in revised form 18 April 2012

Abstract

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) has become an essential analytical tool for the study of paleofluid chemistry through the analysis of individual fluid inclusions. The calculation of major and trace element concentrations in fluid inclusions is usually based on empirical equations whose significance and accuracy are questionable. In addition, methods for estimation of analytical uncertainties element concentration in individual fluid inclusions are lacking. This study describes a method based upon Pitzer's thermodynamic model for the calculation of major element (Na, K, Mg and Ca) concentrations in low-to moderate-salinity fluid inclusions. A signal processing protocol, used in combination with the new method is also developed to calculate the concentration, for each inclusion, and uncertainty for each major and trace element. In order to validate the proposed method, synthetic and natural fluid inclusions (from Alpine quartz veins) were ablated with a 193 nm ArF excimer laser and analyzed with a quadrupole ICP-MS, equipped with an octopole collision–reaction cell. The difference between the calculated and actual element concentration (*i.e.* accuracy) does not exceed 20% and the calculated relative standard deviation (*i.e.* precision) for all element concentrations is $\sim 10\%$ in standards (glasses, solutions in capillary tubes and synthetic fluid inclusions). The element concentrations obtained with this new method for the Alpine fluid inclusions are in good agreement with those previously measured using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) or crush-leach methods. Finally, the calculated concentrations and associated uncertainties determined for each element in individual fluid inclusions show that the sensitivity of LA-ICP-MS analysis is high enough to reflect small variations of major and trace element concentrations in the Alpine paleofluid, initially considered to have a constant chemistry. The new approach presented in this paper highlights small but significant variations in the paleofluid chemistry that were not previously detected with conventional LA-ICP-MS data processing.

© 2012 Published by Elsevier Ltd.

1. INTRODUCTION

Direct evidence of paleofluid circulation in the crust is provided by the occurrence of natural fluid inclusions which are thought to represent preserved aliquots of the fluids which percolated through rocks. They can also be used as a record of the physico-chemical conditions of fluid-rock

interactions, including fluid mixing and unmixing processes. Efforts have been made to improve analysis of individual fluid inclusions by combining microthermometric data with Raman spectroscopy and laser ablation techniques (Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) (Fabre et al., 2002) and Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)). LA-ICP-MS is now a major analytical technique for the determination of major and trace element concentrations of individual fluid inclusions (Günther et al., 1998) and is contributing to a better understanding of paleochemistry, fluid sources and circulation models (Pettke et al., 2011). This technique is also used in

* Corresponding author. Tel.: +33 3 83 68 47 06; fax: +33 3 83 68 47 01.

E-mail address: jean.dubessy@g2r.uhp-nancy.fr (J. Dubessy).

experimental geochemistry dedicated to understanding metal transport (Hack and Mavrogenes, 2006; Ulrich and Mavrogenes, 2008).

Recent studies of fluid inclusions based on LA-ICP-MS analysis have focused on fluids of different origins (magmatic, basinal fluids etc.) with a large range of salinity: brines with salinity higher than 25 wt.% NaCl equivalent and fluids of moderate to low salinity (Audétat et al., 1998, 2000, 2008; Heinrich et al., 2003; Heijlen et al., 2008; Pique et al., 2008; Stoffell et al., 2008; Sanchez et al., 2009; Wilkinson et al., 2009; Su et al., 2009; Richard et al., 2010).

The accuracy of the chemical data derived from the LA-ICP-MS measurements and the microthermometric data depend on several parameters. One of them is the estimation of the chloride content that is based on thermodynamic considerations in multi-cation systems combined with the measured cation ratios. This paper presents an improvement in the calculation of cation concentrations in fluid inclusions based on Pitzer's model applied to LA-ICP-MS and microthermometric data. In addition, the analysis of uncertainties in major and trace element concentrations data is revisited. Thermodynamic and experimental (synthetic fluid inclusions) tests of the method have been made. Finally, this approach has been applied to the determination of the chemical composition of fluids with a moderate to low salinity from the Alpine clefts in the Mont Blanc Massif, in France. This application has been carried out to illustrate the new method because as shown by previous studies (Poty, 1969; Mullis et al., 1994): (i) samples are well known from the geological point of view, (ii) fluid inclusions belong to a homogenous population based on microthermometric data, (iii) the inclusions have reasonable sizes to be analysed by LA-ICPMS and (iv) data from crush leach and LIBS are available on the same sample (Fabre et al., 2002). LA-ICP-MS data are presented in order to document the chemical features of a fluid event that affected the Mont Blanc granite.

2. INSTRUMENTAL SET-UP: LASER ABLATION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (LA-ICP-MS)

The LA-ICP-MS system is composed of a GeoLas excimer laser (ArF, 193 nm, Microlas, Göttingen, Germany), with a microscope for sample observation and laser beam focus onto the sample and an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS, equipped with a collision–reaction cell which decreases strongly mass interferences. The sample is located inside a 24.5 cm³ cylindrical ablation cell, attached to a motorized X-Y stage of an optical microscope (® Olympus BX-41). The laser beam is focused onto the sample with a Schwarzschild reflective objective (magnification $\times 25$; numerical aperture = 0.4). Samples are observed using the microscope equipped with a glass objective ($\times 10$, $\times 15$) or the Schwarzschild objective ($\times 25$) and a CCD camera attached to the microscope. Sample observation is possible during the ablation. In order to reduce elemental fractionation (Günther and Heinrich, 1999), the ablated material is carried in helium gas (0.5 l/min) which is mixed with

argon via a cyclone mixer (volume of 9.5 cm³) prior to entering the ICP torch. The collision–reaction cell can be pressurized with H₂ or He with a flow rate of 2.5 ml/min to eliminate ⁴⁰Ar⁺ and ⁵⁶ArO⁺ interferences on ⁴⁰Ca⁺ and ⁵⁶Fe⁺, respectively. Data are collected with an integration time of 0.01 s per channel for most isotopes ($>100 \mu\text{g g}^{-1}$) and 0.02–0.05 s ($<100 \mu\text{g g}^{-1}$) to enhance the number of counts. Because it takes typically between 5 and 10 s to extract the whole content of the fluid inclusions using a laser operating at a frequency of 5 Hz, each analytical series is limited to a maximum of 20 elements and the counting time per channel does not exceed 0.25 s.

3. STANDARDS, EXPERIMENTAL PROCEDURE AND CALIBRATION

3.1. Glass and solution standards

Quantification of the results was achieved using the NIST SRM 610, 612, 614 (Pearce et al., 1997), and three glass standards (SM1, SM2 and SM3) made in our laboratory. In addition, aqueous solutions were prepared from single element standard solutions at 10,000 $\mu\text{g g}^{-1}$ and used as external calibration standards loaded in pure silica capillaries (® Polymicro-Technologies). The capillaries have a 320 μm internal diameter and 435 μm external diameter. Depending on the elements, the concentrations of Na, K, Ca, Mg, and Li range between 250 and 10,000 $\mu\text{g g}^{-1}$. Günther et al. (1997) have shown that the calibration of fluid inclusion analysis with liquid and solid standards is a valid approach. Laser fluence of 10 J/cm² is used for all the standards (glasses, solutions in capillary, synthetic fluid inclusions) and natural fluid inclusions. The laser repetition rate is 5 Hz with a 60 μm spot size for glass standards. For the analysis of liquid standards, the repetition rate is 10 Hz to avoid liquid evacuation through the ablation crater. Approximately 200 laser pulses are required to drill the hole to the aqueous solution through the capillary wall. The diameter of the ablation crater is 32 μm .

3.2. Synthetic fluid inclusions

To validate the analytical procedure, synthetic fluid inclusions with various chemical compositions were prepared in our laboratory and at the Institute of Experimental Mineralogy (Chernogolovka, Russia) following experimental methods reported in previous works (Roedder and Kopp, 1975; Shelton and Orville, 1980; Plyasunova and Shmulovich, 1991; Sterner and Bodnar, 1984; Zhang and Frantz, 1987). Solutions were mainly composed of sodium, potassium, calcium and magnesium chlorides. Ice melting temperature was measured using a Linkam heating-freezing stage (THMS 600).

The LA-ICP-MS analytical conditions are the same as the ones used to analyse natural fluid inclusions. Fluid inclusions with a size in the range of 10–90 μm were selected to facilitate their observation under the optical microscope and to generate a signal intense enough to allow quantitative calculations. A minimum of 10 s helium gas blank (laser off) before starting ablation was acquired to get the

background intensity. A spot size wider than the diameter of fluid inclusion is chosen to enable the complete ablation of the inclusion. With this experimental protocol, the best compromise between the integration time and the signal intensity is obtained. The laser is focused 10 μm deeper after every 100 pulses (20 s) to keep the size of the ablation crater constant. The matrix is ablated during 10 s after complete removal of the fluid inclusion content. The signal of matrix near the fluid inclusions is used to quantify the background and to correct the signal intensity for each element.

3.3. Calibration curves

Sodium is chosen as an internal standard for the following reasons: (i) it is an ubiquitous element in aqueous geological fluids, (ii) the absolute amount of each element cannot be obtained in LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions due to the unknown ablated mass. Thus, the calibration curves for Li, Na, Mg, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb and U are relative to sodium. The calibration curves combining liquid solutions from the capillaries and the different glass standards are linear over four orders of magnitude considering various parameters (with or without H_2 in the collision–reaction cell and at different spot sizes) for all the elements. Concentrations of element i are plotted against its intensity normalized to Na intensity (Fig. 1). The coefficient of determination R^2 is higher than 0.99 for most elements, in all the matrices, indicating the absence of matrix effects. This confirms also that the NIST SRM 610-612-614, the home-made standard silica glasses and the capillary solutions can be used as external standard for the analysis of fluid inclusions, in agreement with Günther et al. (1997).

4. CALCULATION OF FLUID INCLUSION COMPOSITION

4.1. State of the art for the calculation of fluid inclusion composition

The amount of each ablated analyte mainly depends on the size of the fluid inclusion and on the ion concentration, thus the signal intensity for a given element cannot be interpreted directly in terms of concentration. In addition, no signal can be assigned to water molecules which could be used to get element concentrations in aqueous solution. Quantitative analysis therefore requires the combined use of an internal and an external standard.

Ice melting temperature, determined by microthermometric measurements provide data which have been used either considering a charge balance method (Allan et al., 2005) or a mass balance method (Heinrich et al., 1992). Chloride is not selected as an internal standard in LA-ICP-MS analysis because the background signal is high and the signal weak due to its high ionization energy. In the charge balance method, ice melting temperature is interpreted in terms of equivalent wt.% NaCl to derive Cl concentration considering that chloride is the only or at least the major anion. Electric balance equation is written as Eq. (1):

$$m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Na}^+} + \sum_i (v_i \times m_i) \quad (1)$$

where m_i is the concentration of cation i (mol/kg H_2O), m_{Na^+} the concentration of Na, m_{Cl^-} the concentration of Cl and v_i its charge absolute value. Using calibration curves (Fig. 1), with respect to Na, the m_i/m_{Na^+} ratio can be derived from LA-ICP-MS analysis of the fluid inclusion. Then, Eq. (1) is used to calculate Na concentration (Allan et al., 2005):

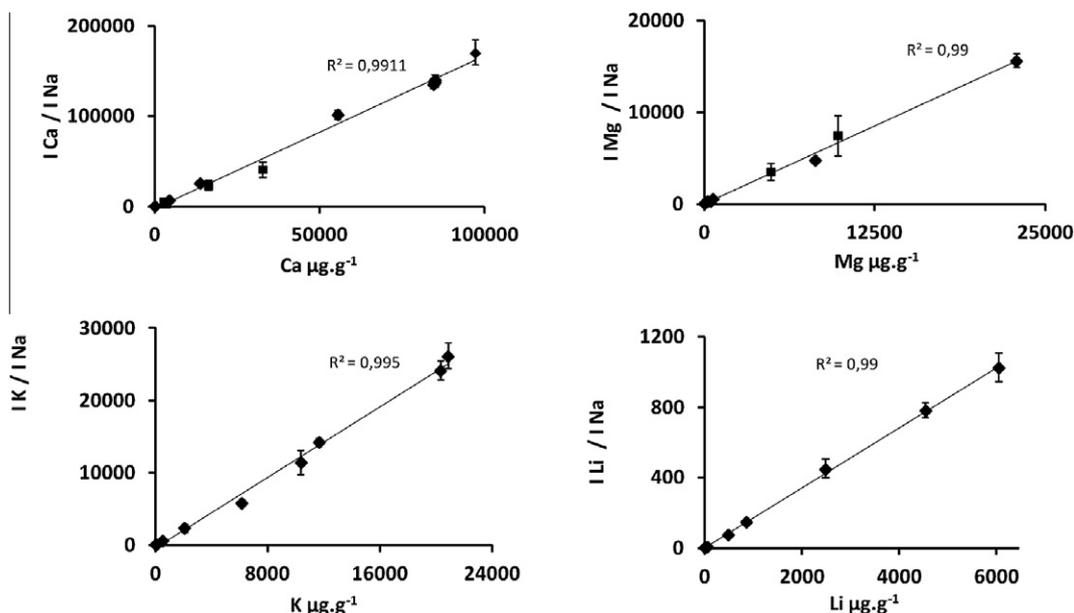


Fig. 1. Calibration curve for Ca, Mg, K and Li based on the intensity of element normalized to Na versus element concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). For each element, calibration has been done with solid standards (NIST 610-612-614 and SM1, SM2, SM3 and SM4) represented by diamond and with liquid standards (solutions in capillary tubes) represented by squares.

$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Cl}^-} \times \left(1 + \frac{\sum_i (v_i \times m_i)}{m_{\text{Na}^+}} \right)^{-1} \quad (2)$$

The other element concentrations are deduced from their respective molal ratio to Na from LA-ICPMS data.

The mass-balance method is based upon observation of temperature contours of the vapor-saturated NaCl liquidus curves at ice melting temperature in the NaCl–KCl–H₂O (Roedder, 1984; Hall et al., 1988) and NaCl–CaCl₂–H₂O systems (Vanko et al., 1988). The curves run approximately at right angles away from the H₂O–NaCl binary join. From this observation, Heinrich et al. (1992) derived Eq. (3) for all the other mono and dichloride salts having a similarly behaviour:

$$m_{\text{NaCl}}^{\text{equi}} \approx m_{\text{NaCl}}^{\text{true}} + 0.5 \sum_i X_i^{v^+} [\text{Cl}^-]_{v^+} \quad (3)$$

where $m_{\text{NaCl}}^{\text{equi}}$ and $m_{\text{NaCl}}^{\text{true}}$ are respectively the equivalent NaCl content deduced from ice melting temperature interpreted in the H₂O–NaCl system and the actual NaCl content of the fluid inclusion. $X_i^{v^+} [\text{Cl}^-]_{v^+}$ is the concentration of all the other salts in the fluid.

As charge balance and mass balance methods have no strict thermodynamic foundations, it is necessary to couple a thermodynamic model of ice melting temperature with concentration cations ratios obtained by LA-ICP-MS.

4.2. New calculation method of Na, Cl, K, Ca, Mg based on Pitzer's Model (Pitzer, 1973)

Ice melting temperature is directly linked to the water activity and therefore to the composition of the aqueous solution. In solutions with ionic strength higher than 0.1 and up to 5, the interpretation of ice melting temperature requires a thermodynamic model for the aqueous phase that is relevant at these ionic strength values. Pitzer's model satisfies such conditions (Pitzer, 1973). Pitzer's model combines the Debye–Hückel equation with virial equation terms modeling binary and ternary interactions. The model was developed to fit the phase diagrams of single- and mixed-salt solutions for ionic strength going up to eight by the calculation of the water and dissolved aqueous species activities. Therefore, it applies perfectly to the salinity of aqueous solution considered in this work. Binary and ternary interaction parameters among dissolved aqueous species (cations, anions, gas, neutral ion) are derived from Solid + Liquid + Vapour → Liquid + Vapour equilibria at given pressure and temperature (Harvie et al., 1984; Spencer et al., 1990; He and Morse, 1993; Marion, 2001). These parameters are unknown for trace elements. Therefore, the application of this model is restricted to major elements present in the fluid inclusion (Na, Mg, K, Ca, Cl).

4.3. Concentration of major elements

The Pitzer's model is used to interpret the final temperature of ice melting in presence of a vapor phase in the H₂O–Na⁺–K⁺–Ca²⁺–Cl[−]–H⁺–OH[−] system (Harvie et al., 1984; Spencer et al., 1990; He and Morse, 1993; Marion,

2001). Water activity is deduced from the ice melting temperature and is used to calculate the Na concentration taking into account the concentration ratio with the other cations.

Therefore, the chemical system has five unknowns m_{Na^+} , m_{K^+} , $m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{Mg}^{2+}}$, m_{Cl^-} . LA-ICP-MS data allows the quantification of the following ratios given in the next three equations:

$$m_{\text{Na}^+}/m_{\text{K}^+} = R_{\text{K}^+} \quad (4a)$$

$$m_{\text{Na}^+}/m_{\text{Mg}^{2+}} = R_{\text{Mg}^{2+}} \quad (4b)$$

$$m_{\text{Na}^+}/m_{\text{Ca}^{2+}} = R_{\text{Ca}^{2+}} \quad (4c)$$

A fourth equation is obtained from the charge balance equation:

$$m_{\text{Na}^+} + m_{\text{K}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} + 2m_{\text{Mg}^{2+}} = m_{\text{Cl}^-} \quad (5)$$

Thus, the fifth equation provided by the final ice melting temperature corresponds to the following equilibrium:



The corresponding equilibrium constant is:

$$\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{ice})}} = K(T_{m,\text{ice}})$$

As ice is a pure solid, $a_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{ice})} = 1$ resulting in $a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = K(T_{m,\text{ice}})$. At the triple point of pure water T^0 (273.16 K), $a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = a_{\text{H}_2\text{O}}^{(\text{ice})} = 1$, which results in $K(T^0) = 1$.

The cryometric equation is deduced from the value of $K(T_{m,\text{ice}})$ which is calculated from the enthalpy $\Delta H_{T^0, m,\text{ice}}$ and heat capacity $\Delta C_{p, T^0}$ of ice melting at the triple point of pure water. $\Delta C_{p, T^0}$ is assumed to be constant in this temperature range:

$$\begin{aligned} \ln(K(T_{m,\text{ice}})) &= \frac{\Delta H_{T^0, m,\text{ice}}}{R} \times \left(\frac{1}{T^0} + \frac{1}{T_{m,\text{ice}}} \right) + \frac{\Delta C_{p, T^0}}{R} \\ &\times \left(\ln \left(\frac{T_{m,\text{ice}}}{T^0} \right) + \frac{T^0}{T_{m,\text{ice}}} \right) - 1 \\ &= \ln \left(a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

where R is the perfect gas constant. $K(T_{m,\text{ice}})$ values down to 199 K are given in Eq. (8) (Monnin et al., 2002):

$$\ln(K(T_{m,\text{ice}})) = A + \frac{B}{T_{m,\text{ice}}} + C \ln(T_{m,\text{ice}}) \quad (8)$$

The water activity in the aqueous solution is a function of the osmotic coefficient and the concentrations of all solutes:

$$a_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)} = \exp \left(\frac{-\phi \cdot M_w \cdot \sum_i m_i}{1000} \right) \quad (9)$$

where m_i is the molality of elements i , M_w is the molar mass of water and ϕ is the osmotic coefficient depending on the concentrations of all solutes and binary and ternary interaction parameters at $T_{m,\text{ice}}$:

$$(\phi - 1) = \psi(m_c, m_a, T_{m,\text{ice}}) \quad (10)$$

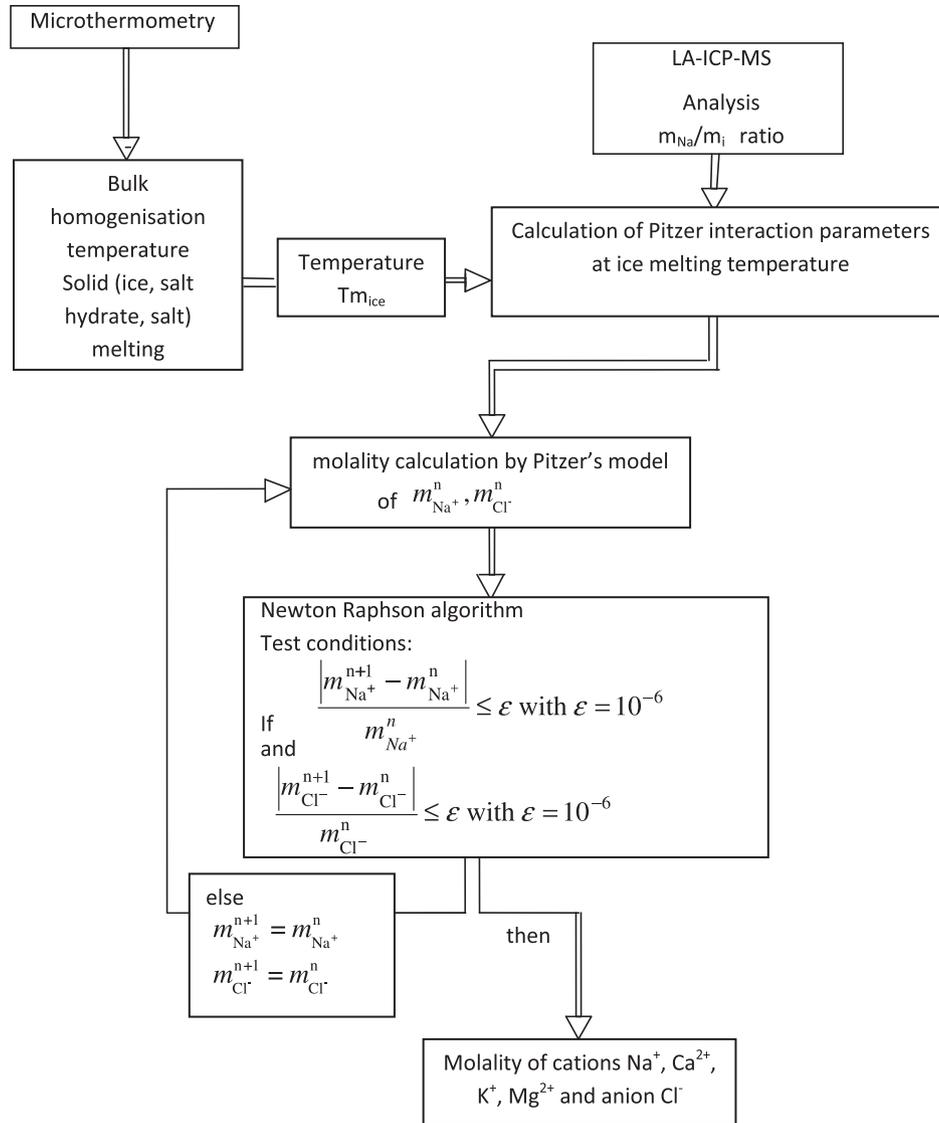


Fig. 2. General flow chart of the calculation method based on Pitzer's model and using Newton Raphson algorithm.

where m_c and m_a are respectively the concentrations (molality scale) of cations and anions. Eq. (9) can be written as:

$$a_{H_2O}^{(l)} = \exp\left(-\frac{[\psi(m_c, m_a, T_{m,ice}) + 1] \times M_w \times \sum_i m_i}{1000}\right) \quad (11)$$

The maximum salinity in this model is constrained by the fact that ice is the last phase to melt. Dissolution of salts hydrates (hydrohalite, antartite, . . .) or salts such as NaCl, KCl are not considered in this work. Eq. (12) is obtained by combining Eqs. (7) and (9):

$$K(T_{m,ice}) - g(m_{Na^+}, m_{K^+}, m_{Ca^{2+}}, m_{Mg^{2+}}, m_{Cl^-}) = 0 \quad (12)$$

Thus, a system of five Eqs. (4a), (4b), (4c), (5), and (12) is obtained with five unknowns. It is simplified into a system of two equations with two unknowns ($m_{Na^+}^+$, m_{Cl^-}) using Eqs. (4a), (4b), (4c):

$$K(T_{m,ice}) - g(m_{Na^+}, R_{K^+} \times m_{Na^+}, R_{Ca^{2+}} \times m_{Na^+}, R_{Mg^{2+}} \times m_{Na^+}, m_{Cl^-}) = 0 \quad (13)$$

$$m_{Na^+} \times (1 + R_{K^+} + 2R_{Ca^{2+}} + 2R_{Mg^{2+}}) - m_{Cl^-} = 0 \quad (14)$$

This system of two non linear equations with two unknowns is solved using the Newton–Raphson algorithm. Its flowsheet is illustrated in Fig. 2.

4.4. Thermodynamic validation

In order to validate the algorithm, a comparison with experimental data in three ternary systems NaCl–KCl–H₂O (Hall et al., 1988), NaCl–CaCl₂–H₂O (Oakes et al., 1990), NaCl–MgCl₂–H₂O (Dubois and Marignac, 1997) was carried out (Table 1). The relative deviation between the experimental data and the values calculated by the Pitzer's model in the different systems is always lower than 3%. Thus, the concentration obtained by the thermodynamic

Table 1

Comparison of the experimental data ($m_{i,\text{exp}}$) from literature in the different systems, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, (Oakes et al., 1990), $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ (Dubois and Marignac, 1997), and $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (Hall et al., 1988) and calculated concentrations ($m_{i,\text{calc}}$) by the algorithm.

	$T_{m,\text{ice}}$	$m_{\text{Na},\text{exp}}$	$m_{\text{Ca},\text{exp}}$	$m_{\text{Na},\text{calc}}$	$m_{\text{Ca},\text{calc}}$	$\Delta m_{\text{Na}}/m_{\text{Na}}$ (%)	$\Delta m_{\text{Ca}}/m_{\text{Ca}}$ (%)
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ Oakes et al. (1990)	-5.2	0.947	0.342	0.926	0.335	2.3	2.3
	-10.0	1.656	0.598	1.632	0.590	1.5	1.5
	-3.0	0.570	0.206	0.556	0.201	2.5	2.5
	-2.1	0.282	0.229	0.274	0.223	2.7	2.7
	-6.9	0.821	0.668	0.808	0.657	1.6	1.6
	-15.3	1.506	1.225	1.504	1.223	0.2	0.2
	-3.1	0.747	0.101	0.727	0.098	2.7	2.8
	-7.0	1.630	0.220	1.600	0.216	1.9	1.8
	-15.2	3.108	0.419	3.082	0.416	0.8	0.8
	-20.0	0.762	1.974	0.774	2.004	1.5	1.5
	$T_{m,\text{ice}}$	$m_{\text{Na},\text{exp}}$	$m_{\text{Mg},\text{exp}}$	$m_{\text{Na},\text{calc}}$	$m_{\text{Mg},\text{calc}}$	$\Delta m_{\text{Na}}/m_{\text{Na}}$ (%)	$\Delta m_{\text{Mg}}/m_{\text{Mg}}$ (%)
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ Dubois and Marignac (1997)	-10.7	0.755	1.045	0.756	1.047	0.1	0.2
	-8.7	1.135	0.665	1.124	0.659	1.0	1.0
	-4.9	0.681	0.429	0.666	0.420	2.2	2.1
	-9.7	0.893	0.893	0.884	0.884	1.0	1.0
	-4.1	0.448	0.449	0.444	0.445	0.9	0.9
	-2.6	0.665	0.074	0.652	0.073	2.0	1.4
	-1.8	0.212	0.212	0.210	0.210	0.9	0.9
	-0.6	0.070	0.070	0.069	0.069	1.4	1.4
	-8.1	1.487	0.418	1.463	0.411	1.6	1.7
	-9.1	2.088	0.231	2.057	0.228	1.5	1.3
	$T_{m,\text{ice}}$	$m_{\text{Na},\text{exp}}$	$m_{\text{K},\text{exp}}$	$m_{\text{Na},\text{calc}}$	$m_{\text{K},\text{calc}}$	$\Delta m_{\text{Na}}/m_{\text{Na}}$ (%)	$\Delta m_{\text{K}}/m_{\text{K}}$ (%)
$\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ Hall et al. (1988)	-3.0	0.220	0.691	0.216	0.679	2.0	1.8
	-10.0	0.729	2.288	0.719	2.254	1.4	1.5
	-2.0	0.276	0.324	0.271	0.318	1.7	1.9
	-6.0	0.833	0.980	0.815	0.958	2.2	2.2
	-10.0	1.362	1.602	1.337	1.572	1.9	1.9
	-2.0	0.393	0.206	0.384	0.201	2.4	2.2
	-6.0	1.175	0.614	1.148	0.600	2.3	2.3
	-15.0	2.729	1.426	2.712	1.417	0.6	0.7
	-5.0	1.239	0.243	1.210	0.237	2.3	2.4
	-15.0	3.375	0.662	3.356	0.658	0.6	0.5

m_i : Concentration of ion i in mole.kg⁻¹ H₂O; $\Delta m_i/m_i$ (%) = 100 [$m_{i,\text{exp}} - m_{i,\text{calc}}/m_{i,\text{exp}}$]; subscript exp: experimental values; subscript calc: value calculated by the algorithm.

model implemented in our algorithm fits the experimental data quite well.

4.5. Experimental validation of the cation ratio analysis using synthetic fluid inclusion

Synthetic fluid inclusions containing solutions of the system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ and $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{KCl}$ have been analyzed to validate the algorithm. The ice melting temperatures are measured by microthermometry and the cation ratios are determined by LA-ICP-MS. These values are used in the algorithm to calculate the concentration of Na, K, Mg, Ca and Cl (Tables 2 and 3). An average concentration and a standard deviation have been calculated for each synthetic fluid inclusion. It appears that the concentrations calculated by the algorithm are in good agreement with the composition of the synthetic fluid inclusion. The accuracy is better than 30% which validates our calculation method based on LA-ICP-MS and T_m ice data to determine major element concentrations in natural fluid inclusions.

4.6. Calculation of trace element content

The calculation of trace element concentrations is based on the combination of the algorithm calculation for Na concentration using the equation developed by Longerich et al. (1996). Sodium is also chosen as internal standard.

$$C_e^{\text{sam}} = C_{\text{is}}^{\text{sam}} \times \left(\frac{I_{\text{is}}^{\text{std}}}{C_{\text{is}}^{\text{std}}} \times \frac{C_e^{\text{std}}}{I_e^{\text{std}}} \right) \times \frac{I_e^{\text{sam}}}{I_{\text{is}}^{\text{sam}}} \quad (15)$$

with C_e^{sam} the concentration of element e in sample, $C_{\text{is}}^{\text{sam}} = C_{\text{Na}}^{\text{sam}}$ the concentration of Na in sample, C_e^{std} the concentration of element e in external standard, $C_{\text{is}}^{\text{std}} = C_{\text{Na}}^{\text{std}}$ the concentration of Na in external standard, $I_{\text{is}}^{\text{sam}} = I_{\text{Na}}^{\text{sam}}$ the intensity (number of counts in the LA-ICP-MS signal) of Na in sample, I_e^{sam} the intensity of element e in sample, I_e^{std} the intensity of element e in standard, $I_{\text{is}}^{\text{std}} = I_{\text{Na}}^{\text{std}}$ intensity of Na in external standard. Eq. (15) is based on calibration curve where $I_{\text{is}}^{\text{std}}/C_{\text{is}}^{\text{std}} = I_{\text{Na}}^{\text{std}}/C_{\text{Na}}^{\text{std}}$ and $I_e^{\text{std}}/C_e^{\text{std}}$ are the slope of the calibration curves respectively for Na and e , which is the considered trace element.

Table 2

Comparison of Na and K concentrations (mole kg⁻¹ H₂O), determined by our algorithm (LA-ICPMS and Tm ice) with the solution composition of synthetic fluid inclusions from the H₂O–NaCl–KCl system.

FI #	Na	K
1	0.73	0.36
2	0.72	0.35
4	0.72	0.36
5	0.72	0.37
6	0.74	0.35
7	0.74	0.34
8	0.72	0.36
9	0.73	0.36
11	0.70	0.38
12	0.71	0.37
13	0.71	0.37
14	0.74	0.35
15	0.71	0.37
Average	0.72	0.36
Standard deviation	0.01	0.01
rsd (%)	1.58	3.37
Solution concentration	0.72	0.36

Tm ice is –3.8 °C and the Na/K molar ratio of the initial solution is 2. FI #: Fluid inclusion number. rsd (%): relative standard deviation in %.

5. DATA PROCESSING OF LA-ICP-MS INTENSITY IN FLUID INCLUSION ANALYSIS

5.1. Intensity corrected of background and signal integration

The signal intensity obtained during fluid inclusion ablation depends mainly on the size and salinity of the fluid inclusion. However, the shape of the signal is characterized by a peak with a more or less long return to the background value corresponding to the time required to flush the ablation cell and connecting tube to the ICP torch by the He flux (Fig. 3). For a fluid inclusion in a quartz grain, Si intensity does not decrease when the cavity is opened. Thus, the ablated host mineral still displays the main contribution to the signal intensity probably because the ablation cell and the connecting tube have not been fully evacuated from the material originating from the quartz matrix ablation. Thus, it is reasonable to consider that the contribution of the host crystal during the fluid inclusion ablation is not significantly different from the contribution of the quartz host crystal before and after ablation of the inclusion, even if the mixture of quartz host and fluid inclusion may vary between each individual ablation.

Therefore, we choose to correct the signal of every element *e* by using the following equation:

$$I_{corr}^e = I_{total}^e - I_{host}^e \quad (16)$$

where I_{corr}^e is the corrected intensity (in counts or counts per seconds) used for the calculation of the concentration of element *e*, I_{total}^e is the total intensity which corresponds to the value (in counts or counts per seconds) given by LA-ICP-MS when the fluid inclusion is ablated, I_{host}^e is the intensity from the host quartz just before or after the ablation of the fluid inclusion. The integration time of the signal

Table 3

Comparison of Na, K, Ca, Mg concentrations (mole kg⁻¹ H₂O) determined by our algorithm (LA-ICPMS and Tm ice) with the solution composition of synthetic fluid inclusions from the H₂O–NaCl–KCl–CaCl₂–MgCl₂ system.

FI #	Na	Mg	K	Ca
A	2.766	0.064	0.438	0.209
B	2.784	0.054	0.489	0.189
C	2.951	0.09	0.581	0.2
D	2.683	0.06	0.539	0.204
E	2.745	0.048	0.471	0.222
F	2.926	0.1	0.449	0.077
G	3.163	0.06	0.446	0.1
Average concentration	2.86	0.07	0.48	0.19
Standard deviation	0.165	0.019	0.054	0.058
rsd(%)	6	28	11	30
Solution concentration	3	0.05	0.5	0.2

Tm ice is –14.1 °C. FI #: Fluid inclusion number. rsd (%): relative standard deviation in %.

intensity of the quartz has to be greater than five seconds to get a signal with a good stability representative of the quartz matrix near the fluid inclusion. If the signal relative to the quartz before the ablation of the inclusion is stable enough (≈ 5 s), the signal is selected for the discrimination of I_{host}^e .

The signal integration time corresponds to the whole ablation of the inclusion (Fig. 3). For the major cations, this corresponds to a return of the signal to the background level obtained in the matrix. As the integration time is defined by the user, a protocol is defined to minimize errors in the signal integration and to improve its reproducibility. The beginning of the signal assigned to a fluid inclusion is chosen when all major element intensities increase. However, all the intensities do not increase exactly simultaneously. Thus, the integration window is selected for each element when its signal intensity corrected from the host contribution (background level) is higher than three times the standard deviation of the host signal. The end of the integration window is chosen when the corrected intensity for each element is lower than three times the standard deviation at the background level.

5.2. Limits of detection (LOD)

Limits of detection for a given element are dependent on the shape, size of fluid inclusion, isotope abundance, element concentration, ionization energy of the considered element and analytical conditions used for LA-ICP-MS measurements (analyzed mass, integration time, use of collision gas or reaction gas). The introduction of H₂ in the reaction/collision cell reduces the number of counts for all elements but decreases also the background. Moreover, H₂ as a reaction gas decreases significantly the interferences of ⁴⁰Ar⁺ and ⁵⁶ArO⁺ respectively for the elements ⁴⁰Ca⁺ and ⁵⁶Fe⁺ by reactive collisions (Hattendorf and Günther, 2000; Günther et al., 2001). For fluid inclusions, the minimization of interferences is essential to optimize signal intensities allowing the calculation of the concentration of all elements. The detection limit DL_e^{sam} of an element *e* in

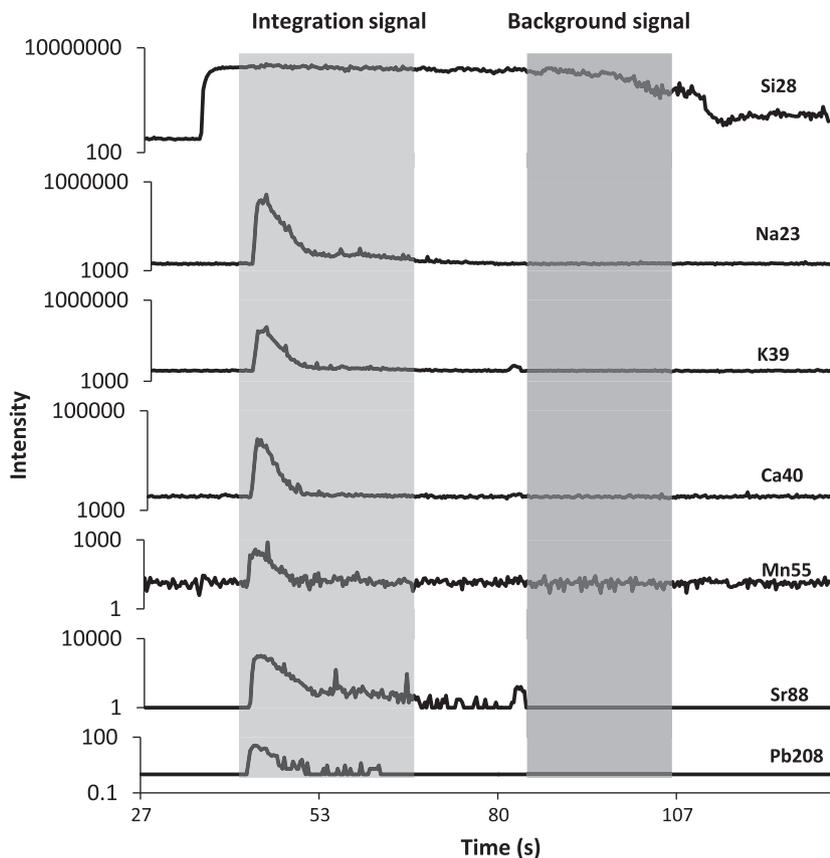


Fig. 3. Evolution of the signal obtained for a low salinity fluid inclusion. Si signal shows the quartz ablation process. The integration and the background windows for the signal are shown schematically by shaded area.

concentration unit for a given sample is defined from the standard deviation of the background signal $\sigma_e^{background}$ and sensitivity S_e^{sam} according to Eq. (17):

$$DL_e^{sam} = \frac{3 \times \sigma_e^{background}}{S_e^{sam}} \quad (17)$$

with S_e^{sam} the sensitivity which is function of intensity and concentration ratios (Longerich et al., 1996):

$$S_e^{sam} = \frac{I_{Na}^{sam}}{C_{Na}^{sam}} \times \left(\frac{I_e^{std}}{C_e^{std}} \times \frac{C_{Na}^{std}}{I_{Na}^{std}} \right) \quad (18)$$

where the different terms have been defined in Eq. (15). The sensitivity is deduced by combining data from the analyzed sample and data from calibration curve since intensity/concentration ratios in Eq. (18) are equal to the slope of the calibration curves.

5.3. Calculation of the uncertainties in analysis of major and trace elements

An error calculation taking into account the uncertainties relative to various parameters (ice melting temperature, intensity ratios from LA-ICP-MS data and element concentrations in external standard – NIST SRM 610) is used to evaluate the analytical precision obtained for each fluid inclusion. Error evaluation is done separately for major and traces elements.

5.3.1. Major elements

The uncertainty on the final ice melting temperature is estimated to be ± 0.2 °C. The concentrations of Na, Ca, K and Mg are calculated by the algorithm using the Pitzer model. The maximum concentration of each element is calculated using $T_{m,ice} - 0.2$ °C and the maximum ratio value $R_e^{sam} + \Delta R_e^{sam}$ determined with the algorithm. The minimum concentration value is calculated with $T_{m,ice} + 0.2$ °C and the minimum ratio value $R_e^{sam} - \Delta R_e^{sam}$ determined with the algorithm.

$$R_e^{sam} = \left(\frac{I_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \times \frac{C_e^{std}}{I_e^{std}} \right) \times \frac{I_e^{sam}}{I_{is}^{sam}} \quad (19)$$

where the different terms have been defined in Eq. (15). The natural logarithmic function is used in Eq. (19) to obtain:

$$\ln R_e^{sam} = \ln I_{is}^{std} - \ln I_e^{std} + \ln I_e^{sam} - \ln I_{is}^{sam} + \ln C_e^{std} - \ln C_{is}^{std} \quad (20)$$

The total differential is used to calculate the uncertainty:

$$\frac{dR_e^{sam}}{R_e^{sam}} = \frac{dI_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} - \frac{dI_e^{std}}{I_e^{std}} - \frac{dI_{is}^{sam}}{I_{is}^{sam}} + \frac{dI_e^{sam}}{I_e^{sam}} + \frac{dC_e^{std}}{C_e^{std}} - \frac{dC_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \quad (21)$$

which is transformed into:

$$\frac{\Delta R_e^{sam}}{R_e^{sam}} = \frac{\Delta I_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{\Delta I_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{\Delta I_{is}^{sam}}{I_{is}^{sam}} + \frac{\Delta I_e^{sam}}{I_e^{sam}} + \frac{\Delta C_e^{std}}{C_e^{std}} + \frac{\Delta C_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \quad (22)$$

where $\Delta X/X$ are the relative errors corresponding to each contribution. The uncertainties on concentrations in NIST SRM glass ($\Delta C_e^{std}/C_e^{std}$) are approximately 1% (Pearce et al., 1997). The standard deviation of intensity relative to the NIST SRM standard ($\Delta I_{is}^{std}/I_{is}^{std}$ and $\Delta I_e^{std}/I_e^{std}$) can be measured easily because a constant intensity plateau occurred during ablation process. However, the signal obtained from fluid inclusions is transient. Therefore, a plateau and a standard deviation cannot be defined in the same way as for solid or capillary standards. The standard deviation of a mass signal from a fluid inclusion is approximated to the standard deviation of the same mass signal with similar integrated intensity obtained from a NIST glass.

5.3.2. Trace elements

The uncertainties on trace elements are deduced from an internal standard, Eq. (15) and estimation of standard deviation of the mass signal. Therefore, we can write:

$$\Delta C_e^{sam} = C_e^{sam} \left(\frac{\Delta C_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} + \frac{\Delta C_{is}^{sam}}{C_{is}^{sam}} + \frac{\Delta I_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{\Delta I_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{\Delta I_{is}^{sam}}{I_{is}^{sam}} + \frac{\Delta I_e^{sam}}{I_e^{sam}} + \frac{\Delta C_e^{std}}{C_e^{std}} \right) \quad (23)$$

5.3.3. Aqueous solutions contained in capillaries or fluid inclusions. The amount of ablated solution is not constant, which results in important variations of the signal intensity. However the intensity ratio $IR_e^{sam} = I_e^{sam}/I_{is}^{sam}$ does not vary significantly. Thus, $\Delta I_{is}^{sam}/I_{is}^{sam} + \Delta I_e^{sam}/I_e^{sam}$ in Eq. (22) is replaced by $\Delta IR_e^{sam}/IR_e^{sam}$.

The uncertainties are less than 10% for Na and K with concentration higher than 0.5 molal but can reach 30% for Ca and Mg in solutions for concentration below 0.2 molal. The precision of LA-ICP-MS analyses and algorithm is acceptable considering the small amount of analyzed material. The accuracy for the solid standards is lower than 3% for 14 elements.

5.4. Signal processing for trace elements and spikes for Mg and Fe analysis

Low concentrations of elements showing weak signal intensity require attention for signal processing to discriminate the mass signal from the background. In this case, the signal intensity is not continuous during fluid inclusion ablation. There may be several peaks made of two or three data points that display intensity greater than the limit of detection. In the signal treatment, an intensity greater than three times the standard deviation of signal relative to host mineral is used to calculate the concentration. So, for a signal integration of 5–10 s, a trace element may have only one intensity value superior to three times the standard deviation of the host signal. Even if such data have low precision, they nevertheless give an order of magnitude for the trace element concentrations in fluid inclusions having moderate to low salinity.

The last point is a recurrent problem observed for Mg and Fe in natural fluid inclusions containing these two elements while it is not observed in NIST glasses, capillary standards and synthetic fluid inclusions. They show very variable concentrations and high standard deviations. Mg and Fe display large spikes that occur during the LA-ICP-MS analysis. Similar spikes have also been identified in the quartz near fluid inclusions whereas they are absent if the ablated zone is taken 100 μm away from the fluid inclusions. Spikes for Mg have been reported by Allan et al. (2005) in synthetic fluid inclusions. The signal of Mg can be complex (Fig. 4). There are several spikes with intensity greater than 300 counts that do not correspond to a fluid inclusion signal. The intensity of Mg signal well above the limit of detection is present in several analysis cycles indicating that this signal cannot be assigned to electronic noise. The same response has been observed for Fe but no mineral inclusions could be identified under the optical microscope in the matrix or inside the fluid inclusion. In quartz, most of the elements, including Fe and Mg can be related in sub-micrometric mineral inclusions (Gerler, 1990; Jung, 1992; Götze et al., 2004). Fe concentration in quartz ranges from 1 to 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ with an average equal to 5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (Götze, 2009) and no data have been found for Mg concentration in quartz. Therefore the most probable hypothesis for the presence of these spikes could be the occurrence of sub-micrometer minerals (size $<0.5 \mu\text{m}$) either in the fluid inclusion or located in the quartz matrix in the close vicinity of the fluid inclusion.

6. APPLICATION TO ALPINE FLUID INCLUSIONS

6.1. Studied material

Quartz crystals from the alpine clefs in the Mont-Blanc massif (French Alps) are among the best samples to study low to moderate salinity fluid inclusions. The quartz crystals formed during the Alpine orogeny (18–13 Ma, K/Ar dating on feldspar and muscovite) by the migration of fluids that partially dissolved the granite of the cavity walls. Previous studies have shown that these fluids are associated with pressure changes (Poty, 1969; Poty et al., 1974; Cathelineau et al., 1995; Mullis, 1996) and have percolated through the metamorphic series and Mesozoic sediments at a large scale induced by Alpine ductile to brittle deformation events. The Mont-Blanc massif shows clear evidence of fluid – rock interactions with crystallization of authigenic minerals linked to retrograde metamorphism. The subhorizontal fissures and cavities contain large automorphic quartz crystals (from several centimetres to decimetres long) with very large fluid inclusions (between 20 to 200 μm). These quartz crystals show growth bands and are assumed to have crystallized for 5 Ma at temperature below 420 $^{\circ}\text{C}$ (Mullis et al., 1994; Mullis, 1996). These primary and pseudo-secondary fluid inclusions belong to a single fluid inclusion population, as shown by previous studies (Poty, 1969; Mullis et al., 1994; Cathelineau et al., 1995; Fabre et al. 2002). The sample used in this study (HB5-1)

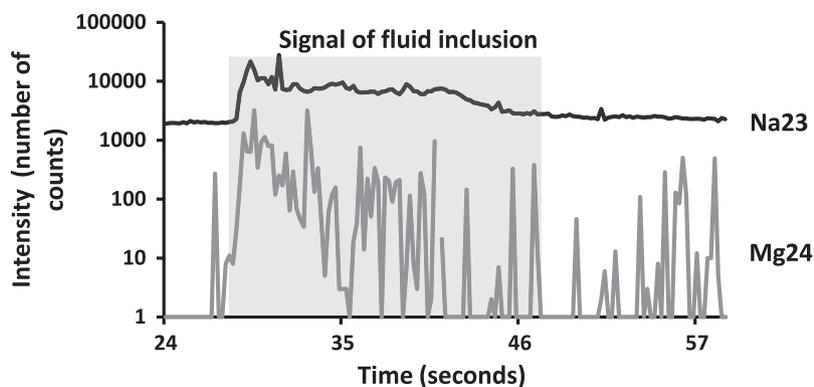


Fig. 4. Example of spectra obtained in an Alpine fluid inclusion for a major element Na and a trace element Mg. The signal for Mg has not been processed and the spikes are observable.

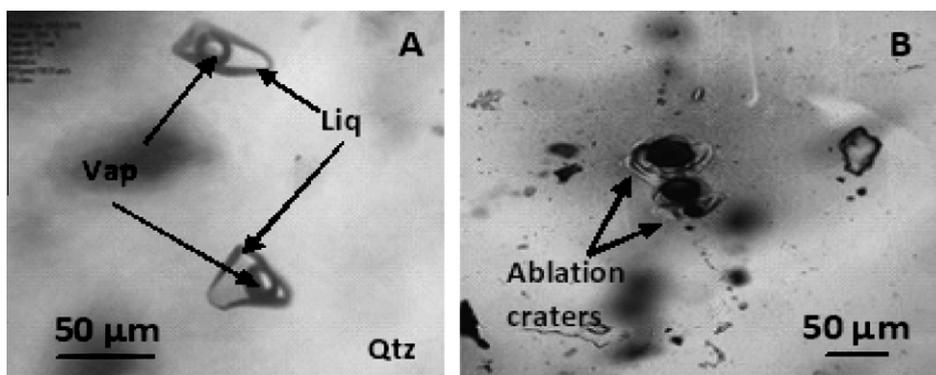


Fig. 5. Photomicrographs of Alpine fluid inclusions in quartz (A) and ablation craters (B) in HB5-1 Alpine quartz sample.

comes from the Glacier du Géant at the bottom of the so-called Pointe Hellbronner located in the granite in the south-eastern part of the Mont Blanc massif. The HB5-1 sample comes from a cavity located in a major deformed

and fractured area. The quartz shows a lot of large fluid inclusions (>50 µm) and displays liquid and vapour phases at room temperature. The liquid filling is around 75% of the fluid inclusion volume (Fig. 5).

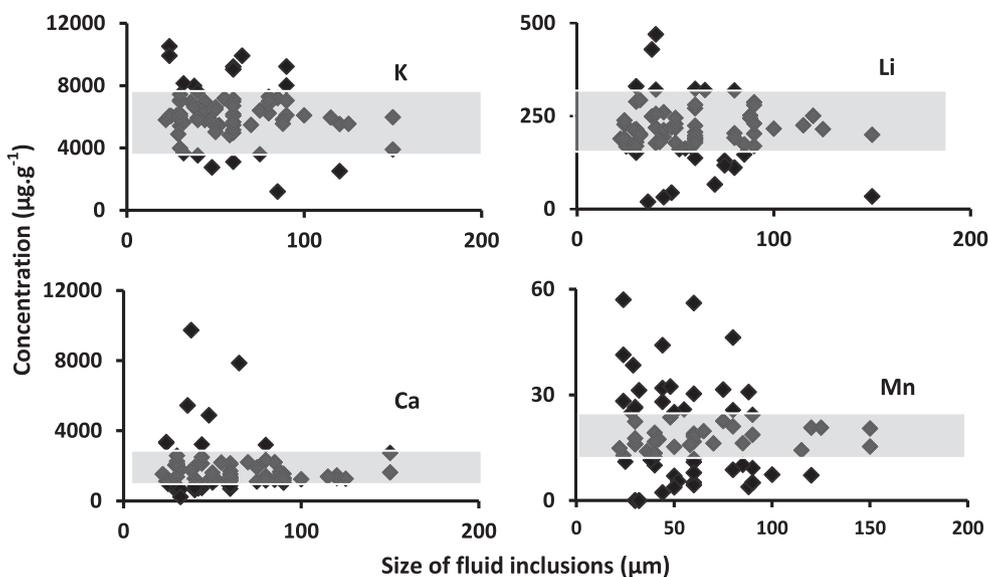


Fig. 6. Distribution of concentrations of Alpine fluid inclusions versus the inclusion size. The element concentrations and the size of the fluid inclusions do not show any correlation. The grey areas represent the error bars calculated for the average concentrations.

Table 4
Chemical composition of 77 natural fluid inclusions from Helbronner Alpine cleft. The ice melting temperature ($^{\circ}\text{C}$), the size of fluid inclusion (in μm) and the concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$) of the different elements are given for each fluid inclusion.

FI	size(μm)	Tmice($^{\circ}\text{C}$)	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
1	60	-3.5	19626	4971	189	4	1168	35	<10	17	12	3	38	18	6	<0.1
2	44	-3.5	19739	5976	194	13	735	43	<60	2	<4	<1	47	5	<0.2	1
3	28	-3.6	18563	6079	166	133	1198	220	<400	25	<30	<8	42	15	9	<0.1
4	24	-3.7	16387	6031	228	219	3350	260	<600	57	56	38	36	9	117	<0.2
5	24	-3.4	16106	5443	239	37	1338	82	<170	13	<9	<3	47	20	<0.4	1
6	30	-3.6	18889	5417	180	538	547	120	<100	<2	<6	<2	54	17	<0.2	<0.1
7	75	-3.6	19014	3596	131	779	1103	192	2339	23	71	57	38	37	45	20
8	36	-3.6	13467	6948	19	535	5444	420	<700	14	234	259	15	15	<1	<0.3
9	48	-3.7	15485	2753	44	1084	4885	300	2311	24	37	70	36	28	56	1
10	22	-3.6	19026	5798	189	<0.5	1526	113	<200	15	88	<6	53	12	8	<0.1
11	24	-3.5	19001	6050	190	<1	1123	332	<400	41	150	<11	43	11	<0.7	<0.2
12	40	-3.5	19596	5936	177	171	1271	145	<80	10	18	5	49	13	8	2
13	60	-3.6	18481	6054	224	211	1129	477	<300	19	<23	<9	30	15	<0.5	<0.2
14	25	-3.4	18960	6053	168	<1	970	396	<480	11	108	<13	40	17	<0.7	<0.3
15	40	-4	19123	5798	219	36	912	106	109	19	9	10	44	23	9	<0.1
16	30	-3.6	17431	7066	215	95	2057	85	<360	16	43	50	62	9	<0.6	4
17	29	-3.5	19071	4884	213	216	2045	170	<550	38	<40	40	56	73	<0.9	<0.3
18	30	-3.6	17644	5878	151	247	2264	99	<100	22	<7	15	34	17	11	2
19	60	-3.4	18946	6168	192	140	695	122	<30	11	2	7	26	6	3	1
20	60	-3.5	17695	5464	189	333	2143	116	<50	56	<3	43	56	18	16	2
21	24	-3.6	18156	9916	190	207	3300	137	<400	28	<18	144	52	46	52	<0.2
22	70	-3.4	17422	5477	66	452	2206	153	365	16	34	97	27	14	29	2
23	44	-3.7	16112	6968	212	189	3223	84	107	28	10	23	61	13	5	1
24	60	-3.6	18980	6975	207	36	1320	72	<20	19	<1	5	42	6	2	<0.2
25	44	-3.8	17901	6181	261	164	2131	234	<340	32	<15	100	34	38	14	8
26	32	-4	18139	5636	198	250	1790	174	<230	31	<10	34	47	43	28	<0.1
27	30	-3.4	19235	6991	330	<0.5	1375	n.m.*	7	27	<1	<1	66	13	9	<0.1
28	42	-4	17464	180	227	6317	708	67	<150	17	<5	<0.1	28	16	25	4
29	44	-3.6	19739	194	13	5976	735	43	<25	2	<3	<0.5	47	5	<5	1
30	44	-3.6	16112	212	189	6968	3223	84	107	28	10	23	61	13	5	1
31	44	-3.5	17901	261	164	6181	2131	234	<300	32	<0.5	100	34	38	14	8
32	44	-3.4	16454	32	1172	5789	2493	568	993	44	<0.3	176	14	48	86	18
33	48	-3.4	15485	44	1084	2753	4885	300	2311	24	37	70	36	28	56	1
34	48	-3.4	16885	220	531	5701	1188	<450	167	32	23	156	60	65	24	4
35	50	-3.9	16525	218	458	6608	1157	127	7	7	7	7	32	4	0.8	1
36	50	-4	17698	178	48	5397	1318	<340	24	4	3	15	2	41	1	<0.4
37	50	-4	18194	229	30	5026	1048	<220	63	25	1	13	65	14	8	<0.1
38	50	-4	18159	245	25	6482	1609	<650	24	15	<22	2	56	7	3	<0.1
39	52	-3.4	17767	161	16	5461	1238	<1200	62	5	10	98	48	6	5	0.9
40	55	-3.4	15329	163	388	7175	2187	805	289	26	44	408	35	20	195	10
41	58	-3.5	18437	167	157	4825	1035	75	6	16	11	5	50	11	2	<0.2
42	60	-3.6	19626	189	4	4971	1168	35	<35	17	12	3	38	18	6	<0.3
43	60	-3.6	18481	224	211	6054	1129	477	<20	19	<5	<15	30	15	<0.2	<0.1

(continued on next page)

FI	size(µm)	Tmice(°C)	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
44	60	-3.5	18946	192	140	6168	695	122	<150	11	2	7	26	6	3	1
45	60	-3.7	17695	189	333	5464	2143	116	<200	56	<0.5	43	56	18	16	2
46	60	-3.6	18980	207	36	6975	1320	72	<550	19	<35	5	42	6	2	<0.1
47	60	-3.5	19190	323	326	9214	1252	n.m.	12	18	<10	2	56	7	2	<0.1
48	60	-3.4	14636	137	204	9043	2084	300	311	12	28	86	55	18	55	1
49	60	-3.5	21351	271	662	3107	1705	257	119	5	21	155	226	23	48	2
50	60	-3.8	16473	183	160	7125	1374	56	36	11	8	65	38	18	3	0.8
51	38	-3.5	18120	6623	249	1150	1752	219	517	12	28	32	54	26	3	6
52	80	-4	16172	7285	319	1509	3197	1118	544	46	111	<0.4	29	75	113	32
53	50	-3.9	16525	6608	218	458	1157	127	7	7	7	7	32	4	1	1
54	60	-3.5	16473	7125	183	160	1374	56	36	11	8	65	38	18	3	1
55	150	-3.4	17262	3900	34	28	2736	530	140	20	36	125	28	9	72	10
56	55	-3.5	15329	7175	163	388	2187	805	289	26	44	408	35	20	195	10
57	88	-3.9	15583	5816	251	1065	1662	359	183	31	13	119	42	11	5	<0.2
58	40	-3.8	18048	5829	256	<40	759	26	12	13	6	4	27	14	6	<0.1
59	80	-3.4	15959	6829	204	581	1419	150	120	21	42	77	40	7	6	3
60	150	-3.6	16212	5968	200	615	1626	122	47	15	37	9	42	7	3	0.2
61	58	-3.8	18437	4825	167	157	1035	75	6	16	11	5	50	11	2	<0.1
62	100	-4	17037	6088	216	269	1237	90	73	7	67	31	47	8	15	0.2
63	85	-3.4	16525	6475	173	485	1193	77	16	88	15	13	37	6	2	1
64	52	-3.4	17767	5461	161	16	1238	<100	62	5	10	98	48	6	5	1
65	48	-3.5	16885	5701	220	531	1188	n.m.	167	32	23	156	60	65	24	4
66	60	-3.4	16188	5157	280	980	1528	n.m.	14	30	27	<1	47	20	19	<0.1
67	88	-3.5	17218	5550	244	251	1407	n.m.	2	4	2	91	44	6	2	<0.2
68	60	-3.4	16915	5658	198	477	1290	n.m.	40	4	<0.8	19	3	44	2	<0.1
69	50	-3.9	17698	5397	178	48	1318	n.m.	24	4	3	15	2	41	1	<0.3
70	90	-3.6	16652	7028	230	137	1304	n.m.	90	5	12	69	2	45	9	<0.1
71	80	-3.5	16875	6981	191	88	1164	n.m.	50	9	5	76	34	11	<1	0.1
72	60	-4	17436	6697	178	2	880	n.m.	40	8	<2	2	36	11	3	<0.2
73	50	-3.7	18194	5026	229	30	1048	n.m.	63	25	1	13	65	14	8	<0.1
74	50	-4	18159	6482	245	25	1609	n.m.	24	15	<5	2	56	7	3	<0.1
75	120	-4	17329	5532	251	246	1305	n.m.	74	21	1	3	46	5	5	0.1
76	125	-3.9	17405	5547	215	217	1264	n.m.	84	21	0.5	3	46	7	3	0.2
77	115	-3.6	17155	5949	225	151	1384	n.m.	38	14	0.2	2	52	6	3	0.1
		Average	17866	6152	210	405	1805	214	200	19	31	60	55	19	25	5
		Std	1576	1626	77	404	1454	214	457	12	46	78	47	16	41	7
		rsd	9	26	37	100	81	100	228	62	148	131	86	83	164	147
		Range	1-1200	1.1-60	0.1-10	2-1300	1-100	1-1200	0.1-1000	0.1-25	0.1-50	0.1-15	0.1-2	0.1-4	0.1-5	0.1-1
		Average	21390	210	-	5300	4200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Std	270	60	-	1400	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-

FI #: Fluid inclusion number. n.m.: not measured. Std.: standard deviation. rsd.: relative standard deviation in %. For comparison, analysis from Fabre et al. (2002) using LIBS technique on the same sample is given.

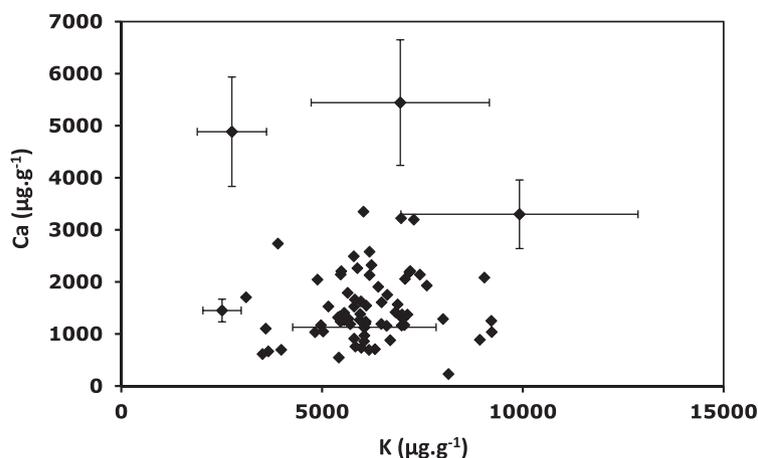


Fig. 7. Binary diagram showing the calculated concentrations of K and Ca in all 77 fluid inclusions analyzed. Error bars have been added for some values. The choice to not show all of the error bars has been dictated by the readability of the diagram. The error bars illustrate the variation of concentrations existing in this set of fluid inclusions.

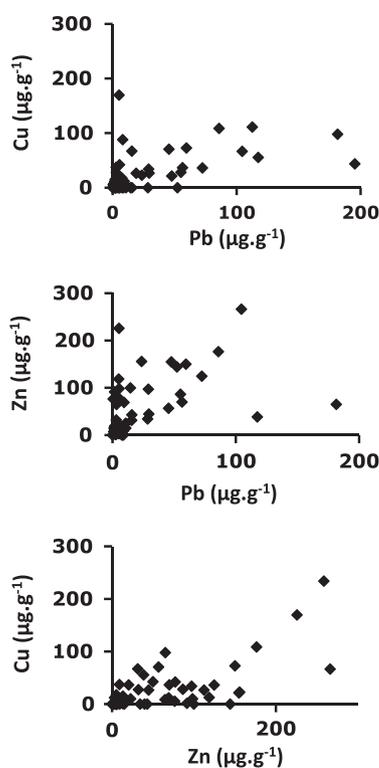


Fig. 8. Binary cross-plots of the concentrations determined for Zn, Pb and Cu.

6.2. LA-ICP-MS analysis of Alpine fluid inclusions

The salinity of 77 fluid inclusions is estimated to be 6 wt.% eq. NaCl from the freezing point depression ($T_{m,ice} = -3.7 \pm 0.3$ °C) (Bodnar 1993). Na concentration is calculated by using the algorithm developed in this paper. The concentrations of Na, K, Ca and Mg are plotted as a function of the size (between 20 and 140 μm) of the inclusion and do not show any correlation (Fig. 6), a finding in agreement with data obtained on synthetic fluid inclusions by Allan et al. (2005).

Table 5

Typical uncertainties on natural fluid inclusions for major and trace elements calculated with equations 22 and 23 from the concentration ratios measured by LA-ICP-MS.

Elements	Concentration of elements calculated ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Experimental uncertainty analysis ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rsd (%)
Li	189	± 33	35
Na	15485	± 1721	11
Mg	1084	± 294	27
K	2753	± 862	31
Ca	4885	± 1051	22
Ti	300	± 105	35
Fe	2311	± 1300	56
Mn	24	± 6	24
Cu	37	± 10	27
Zn	70	± 20	29
Sr	36	± 8	23
Ba	28	± 7	25
Pb	56	± 13	24
U	1.5	± 0.4	27

Rsd (%): relative standard deviation in%.

The amount of solution analyzed in each inclusion was sufficient to get a signal during approximately 3–10 s enabling the analysis of 14 elements (Na, Li, Mg, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, U) (Table 4). The average concentration and the standard deviation of the different analyzed elements show differences lower than 30% for trace elements and lower than 10% for major elements.

The two main cations are Na and K with an average concentration of 17,500 and 6000 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectively. The standard deviation is 14% (for Na) and 25% (for K). The Ca concentration is lower and around 1600 $\mu\text{g g}^{-1}$ and the standard deviation is around 55% (Fig. 7). Mg concentrations are highly variable and range from 30 to 1500 $\mu\text{g g}^{-1}$. Mean concentrations of Na, K and Li are in agreement with previous published data obtained by LIBS (21,000 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Na, 5300 $\mu\text{g g}^{-1}$ for K, 210 $\mu\text{g g}^{-1}$ for

Table 6

Comparison of the concentrations (mole kg⁻¹ H₂O) of major cations obtained for synthetic fluid inclusions from the H₂O–NaCl–KCl–CaCl₂–MgCl₂ system (Table 3) using our method (this study), the charge balance and mass balance methods.

FI#	Calculation method	Concentration (mol/kg solution)			
		Na	Mg	K	Ca
A	This study	2.766	0.064	0.438	0.209
	Charge balance	2.867	0.066	0.453	0.211
	Mass balance	3.196	0.074	0.505	0.235
	LOD	1.E-05	3.E-07	3.E-06	4.E-04
B	This study	2.784	0.054	0.489	0.189
	Charge balance	2.813	0.055	0.494	0.186
	Mass balance	3.145	0.061	0.552	0.208
	LOD	2.E-05	4.E-07	4.E-06	6.E-04
C	This study	2.951	0.090	0.581	0.200
	Charge balance	2.706	0.090	0.532	0.020
	Mass balance	3.063	0.102	0.602	0.022
	LOD	2.E-04	6.E-06	6.E-05	9.E-03
D	This study	2.683	0.060	0.539	0.204
	Charge balance	2.712	0.068	0.544	0.201
	Mass balance	3.060	0.077	0.613	0.226
	LOD	1.E-05	3.E-07	3.E-06	5.E-04
E	This study	2.745	0.048	0.471	0.222
	Charge balance	2.773	0.159	0.439	0.094
	Mass balance	3.155	0.181	0.499	0.107
	LOD	3.E-05	7.E-07	8.E-06	1.E-03
F	This study	2.926	0.100	0.449	0.077
	Charge balance	2.731	0.223	0.415	0.061
	Mass balance	3.146	0.257	0.478	0.071
	LOD	5.E-05	1.E-06	1.E-05	2.E-03
G	This study	3.163	0.060	0.446	0.100
	Charge balance	2.962	0.065	0.400	0.006
	Mass balance	3.271	0.072	0.441	0.006
	LOD	1.E-04	3.E-06	3.E-05	5.E-03
This study	Average concentration	2.86	0.07	0.49	0.18
	Accuracy	–6%	+40%	–2%	–10%
Charge balance	Average concentration	2.79	0.10	0.47	0.11
	Accuracy	–7%	+120%	–6%	–45%
Mass balance	Average concentration	3.15	0.12	0.53	0.12
	Accuracy	+5%	+140%	+6%	+40%
	Solution concentration	3	0.05	0.5	0.2

LOD: Limit of detection, FI #: Fluid inclusion number. Accuracies are calculated in percent with respect to the solution concentration.

Li) and crush leach analysis, (Fabre et al., 2002). Ca concentration from LA-ICP-MS analysis is lower (1600 µg g⁻¹) than values obtained with the two other analytical techniques (4200 µg g⁻¹). However, Ca concentrations determined in synthetic fluid inclusions are in agreement with those of the initial solutions (Table 3). The origin of the difference in Ca concentration obtained with the two techniques is not understood.

All the trace elements show concentrations varying between the limit of detection and 300 µg g⁻¹. This variability may have two explanations: the difficulty to analyze a small

quantity of matter in low salinity fluid and/or actual variations in concentration. The concentrations of Li (200 µg g⁻¹), Sr (55 µg g⁻¹) and Ba (20 µg g⁻¹) display the smallest variations, whereas the transition metals present a large range of concentrations: Fe (200 µg g⁻¹), Ti (220 µg g⁻¹), Mn (20 µg g⁻¹), Cu (40 µg g⁻¹), Pb (25 µg g⁻¹) and Zn (90 µg g⁻¹). Binary diagrams (Fig. 8) show apparent visual correlation between Cu, Pb, Zn. These elements are the base metals often associated in various ores deposits (MVT type, VMS) and their contents in fluids have been yet reported in literature for fluids having equivalent salinity and equilibrated with host metamorphic rocks at temperature in the range of 300–350 °C (Yardley, 2005; Wilkinson et al., 2009). Limit of detection for a given element can vary notably from one fluid inclusion to another, from 1 to 1000 µg g⁻¹ (Table 4). The main factor responsible for this variation is the volume of the fluid inclusion. LOD values for Na are near 1 µg g⁻¹ for inclusions larger than 120 µm and superior to 1000 µg g⁻¹ for inclusions with diameter close to 20 µm. All the trace elements Li, Fe, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb and U (except Ti) have LOD values between 1 and about 50 µg g⁻¹ for the largest and smallest inclusions, respectively. The calculated LOD are similar to those measured by Heinrich et al. (2003).

6.3. Uncertainties in the chemical composition of Alpine fluid inclusions

Uncertainties on major and trace elements concentrations which have been calculated for thirty fluid inclusions of different sizes are lower than 35% for most of the elements. The uncertainties for major elements (Na, K, Ca, Mg) range from 10% to 30% (Table 5 and Fig. 7) depending on the concentration on each element.

It must be noticed that the error bars between the extrema do not overlap each other which means that the concentrations are significantly different. Except for Fe, the uncertainties are around 30% (Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Ti, Mn, U). Trace elements concentrations display variations up to 200% higher than their analytical uncertainties (35%) (Table 4). These results suggest actual variations in the concentrations in fluid inclusions which cannot be detected by the ice melting temperature in the same population. Indeed, some small and continuous variations in the chemistry of fluid inclusions of the same population are evident in this set of data. Thus, it is conceivable that the percolating fluid chemistry may vary slightly. The fluid inclusions are not strictly contemporaneous at the scale of the trapping processes for a same percolating fluid event. The analysis of fluid inclusions by LA-ICP-MS requires the ablation of a sufficient number of fluid inclusions in order to compare the analytical uncertainties and the range of variation in the concentrations of each element.

6.4. Comparison with previous other calculation methods

The charge balance and mass balance method use the equivalent concentration of NaCl deduced from ice melting temperature interpreted in the H₂O–NaCl system. The algorithm presented here calculates the concentration of chloride

by a thermodynamic model using ice melting temperature and cation concentration ratios with respect to Na. Considering the synthetic fluid inclusions from the H₂O–NaCl–MgCl₂–CaCl₂–KCl system, the charge balance method, the mass balance method and this study show similar results for Na concentration and to a lesser extent for K. In contrast our data for Mg and Ca are significantly more accurate (Table 6). If we consider a fluid with lower Na/cation ratios, the concentration of chloride depends more on divalent cations (Ca²⁺ and Mg²⁺) and consequently, the difference with equivalent concentration chloride is larger.

7. CONCLUSION

This study is the first to propose a specific calculation method taking into account microthermometric data of ice melting temperature and its thermodynamic modeling by the Pitzer formalism in the H₂O–NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂ system for low to moderate salinity fluid inclusions hosted in quartz with Na/cation ratios measured by LA-ICP-MS. A protocol for signal processing is proposed. The uncertainties for each element in individual fluid inclusions are also calculated. Validation carried out on synthetic fluid inclusions show more accurate results for Mg and Ca using our method. Further improvements will require inclusion of Li in the model and to consider higher fluid salinities with hydrohalite halite, sylvite or antartcrite as the last melting phase. To achieve benefits of the better accuracy of the algorithm, it will be necessary to improve the precision of LA-ICPMS analysis of fluid inclusions.

In the application to natural fluid inclusions (Alpine fluids) with moderate salinity (6 ± 0.5 wt.%eq. NaCl), the concentration for 14 elements is given for each inclusion. Microthermometric data show a single fluid trapped in fluid inclusions but the elementary concentrations calculated with LA-ICP-MS data show variations even on major elements like K or Ca. These variations appear to real geochemical differences in fluid composition, not analytical artifact. The results from LA-ICP-MS analysis using our calculation method based on a thermodynamic model appears to be enough sensitive to identify small variations in fluid chemistry.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Joël Gagnon, three anonymous referees and Robert Burruss as handling associate editor for their constructive comments to improve the manuscript. K. Shmulovich is kindly thanked for providing synthetic fluid inclusions in the H₂O–NaCl–KCl–MgCl₂–CaCl₂ system. This work has been supported by the CNRS INSU, ICEEL CARNOT institute and the region Lorraine through the CPER program for the LA-ICPMS acquisition. This work has been supported by the CNRS-INSU-CESSUR program.

REFERENCES

Allan M. M., Yardley B. W. D., Forbes L. J., Shmulovich K. I., Banks D. A. and Shepherd T. J. (2005) Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* **90**, 1767–1775.

- Audétat A., Günther D. and Heinrich C. A. (1998) Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science* **279**, 2091–2094.
- Audétat A., Günther D. and Heinrich C. A. (2000) Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized mole granite (Australia). *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3373–3393.
- Audétat A., Pettke T., Heinrich C. A. and Bodnar R. J. (2008) Special paper: the composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Econ. Geol.* **103**, 877–908.
- Bodnar R. J. (1993) Revised equation and table for determining the freezing point depression of H₂O–NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(3), 683–684.
- Cathelineau M., Ayt Ougougdal M., Banks D., Lespinasse M., Boiron M. C. and Poty B. (1995) Fluid inputs and mass transfer during Alpine brittle deformation of the Mont-Blanc granite. *Bol. Soc. Esp. Miner* **18**(1), 34–35.
- Dubois M. and Marignac C. (1997) The H₂O–NaCl–MgCl₂ ternary phase diagram with special application to fluid inclusion. *Econ. Geol.* **92**, 114–119.
- Fabre C., Boiron M. C., Dubessy J., Cathelineau M. and Banks D. A. (2002) Palaeofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chem. Geol.* **182**, 249–264.
- Gerler J. (1990) Geochemische Untersuchungen an hydrothermalen, metamorphen, granitischen und pegmatitischen Quarzen und deren Flüssigkeitseinschlüssen. Ph.D. thesis, Göttingen Univ.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D. K. and Bray C. (2004) Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3741–3759.
- Götze J. (2009) Chemistry, textures and physical properties of quartzgeological interpretation and technical application. *Mineral. Mag.* **73**(4), 645–671.
- Günther D., Frischnecht R., Müschenborn H. J. and Heinrich C. A. (1997) Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-CP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresen. J. Anal. Chem.* **359**, 390–393.
- Günther D., Audétat A., Frischnecht R. and Heinrich C. A. (1998) Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**(4), 263–270.
- Günther D. and Heinrich C. A. (1999) Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**(2), 165–170.
- Günther D., Hattendorf B. and Audétat A. (2001) Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, 1085–1090.
- Hack A. C. and Mavrogenes J. A. (2006) A synthetic fluid inclusion study of copper solubility in hydrothermal brines from 525 to 725°C and 0.3 to 1.7 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3970–3985.
- Hall D. L., Sterner S. M. and Bodnar R. J. (1988) Freezing point depression of NaCl–KCl–H₂O solutions. *Econ. Geol.* **83**, 197–203.
- Hattendorf B. and Günther D. (2000) Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15**(9), 1125–1131.
- Harvie C. E., Moller N. and Weare J. H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na–K–Mg–Ca–H–

- Cl–SO₄–OH–HCO₃–CO₃–CO₂–H₂O system to high ionic strengths at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723–751.
- He S. and Morse J. W. (1993) The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na–K–Ca–Mg–Cl–SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3533–3555.
- Heijlen W., Banks D. A., Muchez P., Stensgard B. M. and Yardley B. W. D. (2008) The nature of mineralizing fluids of the Kipushi Zn–Cu deposit Katanga, Democratic Republic of Congo: quantitative fluid inclusion analysis using laser ablation ICP-MS and bulk crush-leach methods. *Econ. Geol.* **103**, 1459–1482.
- Heinrich C. A., Ryan C. G., Mernagh T. P. and Eadington P. J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* **87**, 1566–1583.
- Heinrich C. A., Pettke T., Halter W. E., Aigner-Torres M., Audétat A., Günther D., Hattendorf B., Bleiner D., Guillong M. and Horn I. (2003) Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3473–3497.
- Jung L. (1992) High purity natural quartz. Part I: High purity natural quartz for industrial use. Part II: High purity natural quartz markets for suppliers and users. Quartz Technology. Liberty Corner, New Jersey, USA, 657.
- Longerich H. P., Jackson S. E. and Günther D. (1996) Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 899–904.
- Marion M. G. (2001) Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na–K–Mg–Ca–H–Cl–SO₄–OH–HCO₃–CO₃–CO₂–H₂O system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1883–1896.
- Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N. and Simonin J.-P. (2002) Thermodynamics of the LiCl+H₂O System. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 1331–1336.
- Mullis J. (1996) P-T-t path of quartz formation in extensional veins of the Central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog.* **76**(2), 159–164.
- Mullis J., Dubessy J., Poty B. and O'Neil J. (1994) Fluid regimes during late stages of a continental collision Physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2239–2267.
- Oakes C. S., Bodnar R. J. and Simonson J. M. (1990) The system NaCl–CaCl₂–H₂O. I – the vapor-saturated ice liquidus. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 603–610.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Nael C. R. and Chenery S. P. (1997) Compilation of new and published major trace element data for NIST 610 NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostand. Newslett.* **21**, 115–144.
- Pettke T., Oberli F., Audétat A., Guillong M., Simon A. C., Hanley J. J. and Klemm L. M. (2011) Recent developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geol. Rev.* **44**, 10–38.
- Pique A., Canals A., Grandia F. and Banks D. A. (2008) Mesozoic fluorite veins in NE Spain record regional base metal-rich brine circulation through basin and basement during extensional events. *Chem. Geol.* **257**, 139–152.
- Pitzer K. S. (1973) Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **77**, 268–277.
- Plyasunova V. N. and Shmulovich K. I. (1991) Phase equilibria in the system H₂O–CO₂–CaCl₂ at 500 °C. *Trans. (Doklady) USSR Acad. Sci.* **320**, 221–225.
- Poty B. (1969) La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc. Ph. D. thesis, Nancy Univ.
- Poty B., Stadler H. A. and Weisbrod A. M. (1974) Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog.* **54**, 717–752.
- Roedder E. and Kopp O. C. (1975) A check on the validity of the pressure correction in inclusion geothermometry using hydrothermally grown quartz. *Fortschr. Mineral.* **52**, 431–446.
- Roedder E. (1984) Fluid Inclusions, Reviews in Mineralogy. In *Mineralogical Society of America* (eds Paul H. Ribbe). 12, 644p.
- Richard A., Pettke T., Cathelineau M., Boiron M. C., Mercadier J., Cuney M. and Derome D. (2010) Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova* **22**, 303–308.
- Sanchez V., Vindel E., Martin-Crespo T., Corbella M., Cardellach E. and Banks D. (2009) Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Geofluids* **9**, 338–355.
- Shelton K. and Orville M. (1980) Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *Am. Mineral.* **65**, 1233–1236.
- Spencer R. J., Moller N. and Wear J. H. (1990) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na–K–Ca–Mg–Cl–SO₄–H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 575–590.
- Stern S. M. and Bodnar R. J. (1984) Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2659–2668.
- Stoffell B., Appold M. S., Wilkinson J. J., McClean N. A. and Jeffries T. E. (2008) Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing Brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.* **103**, 1411–1435.
- Su W., Heinrich C. A., Pettke T., Zhang X., Hu R. and Xia B. (2009) Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. *Econ. Geol.* **104**, 73–93.
- Ulrich T. and Mavrogenes J. A. (2008) An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl–H₂O from 500°C to 800°C and 150 to 300MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2316–2330.
- Vanko D. A., Bodnar R. J. and Stern S. M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapour-saturated halite solubility in part of the system NaCl–CaCl₂–H₂O, with applications to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2451–2456.
- Wilkinson J. J., Stoffell B., Wilkinson C. C., Jeffries T. E. and Appold M. S. (2009) Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science* **323**, 764–767.
- Yardley B. W. D. (2005) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Econ. Geol.* **100**, 613–632.
- Zhang Y. G. and Frantz J. D. (1987) Determination of homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl–KCl–CaCl₂–H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* **64**, 335–350.

Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature

Julien Mercadier,¹ Michel Cuney,¹ Philippe Lach,¹ Marie-Christine Boiron,¹ Jessica Bonhoure,^{1,2} Antonin Richard,¹ Mathieu Leisen¹ and Philippe Kister¹

¹G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandœuvre lès Nancy, France; ²Present address: Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, 19 rue Pierre Waguet, B.P. 30313, F-60026 Beauvais, France

ABSTRACT

Uranium deposits form in a wide range of geological settings, including deep magmatic to surficial conditions, and range in age from Archaean to recent. These temporal and spatial variations have given rise to an extreme diversity of ore deposits. However, understanding their conditions of formation has remained challenging. This article reports rare earth element (REE) abundances, measured by microbeam methods in uranium oxides, for a series of worldwide uranium occurrences. The REE patterns are very specific to each deposit type and directly reflect the conditions of their

genesis. We propose an evaluation of the first-order parameters controlling the REE behaviour in each mineralised system. This study demonstrates that the REE pattern is the most efficient tool for constraining the geological models of uranium deposits and for genetically discriminating new uranium discoveries. This approach may form the starting point for a new procedure in the fight against nuclear trafficking.

Terra Nova, 00, 1–6, 2011

Introduction

Uranium ores are the indispensable raw material for nuclear fuel preparation and are currently heavily prospected. Unlike the majority of metals, the metallogeny of uranium is specifically characterised by an extreme diversity of deposits that are directly related to the various conditions under which U deposits formed in geological environments (Cuney, 2009). More than 800 uranium deposits are identified globally and at least 16 deposit types are referenced by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 2009). The current classifications, however, do not provide meaningful indications to understand the formation of uranium deposits and, thus, to genetically discriminate them. Furthermore, to date, no link between uranium oxide geochemistry and the genetic conditions for uranium oxide formation has been clearly established.

Uranium oxides, ideally UO_2 , termed uraninite or pitchblende for the high temperature and collomorph low temperature varieties, respectively, are the most common and abundant

components of uranium ores. They incorporate variable quantities of trace elements during their crystallisation, possibly demonstrating the diversity of the physical–chemical characteristics (e.g. temperature or fluid composition) of the mineralising fluids (Janeczek and Ewing, 1992). However, the composition of the uranium oxides (primary plus radiogenic elements) is frequently modified by post-depositional re-equilibration with later fluids under variable physical–chemical conditions (Alexandre and Kyser, 2005), thus limiting the accuracy of U, O or Pb isotope ratios and U–Th–Pb ages (Fayek *et al.*, 2002; Brennecka *et al.*, 2010) as a tool to discriminate uranium deposit types. An underexplored, but potentially powerful tool to understand the formation of uranium deposits is the rare earth element (REE) composition of U-oxides. Indeed, the fractionation of REEs is particularly interesting in uranium oxides, because they are less sensitive to redox changes and their ionic radii (1.16–0.977 Å) are close to that of U^{4+} (1 Å) in eightfold coordination (Shannon, 1976), which allows them to easily substitute for U with only minor modification by post-crystallisation events.

Previous developments and considerations

Pioneer determinations of REE contents within uranium oxides (Fryer

and Taylor, 1987; Pagel *et al.*, 1987; Maas and McCulloch, 1990; Hidaka *et al.*, 1992; Hidaka and Gauthier-Lafaye, 2001), although highly promising, were limited by: (i) the small number of uranium deposit types considered; (ii) the small number of analyses available for each deposit type; (iii) the sensitivity and accuracy of REE analyses due to technical limitations; (iv) the lack of discrimination between altered and unaltered zones in the studied samples; and (v) the lack of genetic constraints on the studied deposits.

Decisive advances in REE analysis in uranium oxides have resulted from the recent development of microbeam analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS; Bonhoure *et al.*, 2007). In the present article, further improvements by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) analysis are presented. The full analytical details for this technique are given elsewhere (see Supplementary Material). Compared to previously used techniques, LA-ICPMS allows fast analysis of areas down to a diameter of 5 μm , at a much faster rate, and without interferences between REEs (Figure S1). The application of these microbeam methods (SIMS and LA-ICPMS) now allows the creation of a large and robust database of REE distribution in uranium oxides from major deposit types whose genetic conditions are

Correspondence: Dr Julien Mercadier, G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandœuvre lès Nancy, France. Tel.: +33 3 83 68 47 51; fax: +33 3 83 68 47 01; e-mail: julien.mercadier@g2r.uhp-nancy.fr

reasonably well constrained. This database can help to evaluate the first-order parameters controlling the REE abundances in each mineralised system, and will allow the use of REEs as a tool for metallogenic discrimination of uranium provinces.

Results

Sixty-six REE analyses of uranium oxides (Table S1) have been performed by SIMS and LA-ICPMS (Table S2). The samples are from 18 uranium occurrences worldwide (Fig. 1), including world class uranium deposits and covering the six major deposit types that represent 55% of the world uranium resource (IAEA, 2009): intrusive, synmetamorphic, unconformity-related, vein-type, roll-front and volcanic-related. For each individual sample, the analysed areas were stringently selected after petrographic study, analysis by scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe (EMP) and U/Pb dating by SIMS. This intensive preliminary work permits the precise identification of zonings, overgrowths and/or post-depositional alterations at the micrometre scale (Fig. 2). Only the most homogeneous and the best

preserved earliest generation of uranium oxides characterising each occurrence was used in the determination of the primary REE signature of the mineralising system.

Each uranium deposit type is remarkably characterised by a specific chondrite-normalised REE pattern (Fig. 3), regardless of the age and the geodynamic context of each deposit type. The distinctive REE signature in uranium oxides is directly related to the variability of the mineralising processes and geological settings between uranium deposit types (Table S1). Although the REE behaviour in each mineralising system is not yet fully constrained, the following preliminary interpretations on the origin of distinctive REE patterns can be proposed (Fig. 4).

Controls on REE incorporation in uranium oxides

At temperatures > 350 °C, the dilatational nature of the uraninite structure allows the incorporation of large amounts of REEs without fractionation ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} \approx 1$, intrusive and synmetamorphic deposits), resulting in a ‘flat’ REE pattern, and a strong negative Eu anomaly reflecting

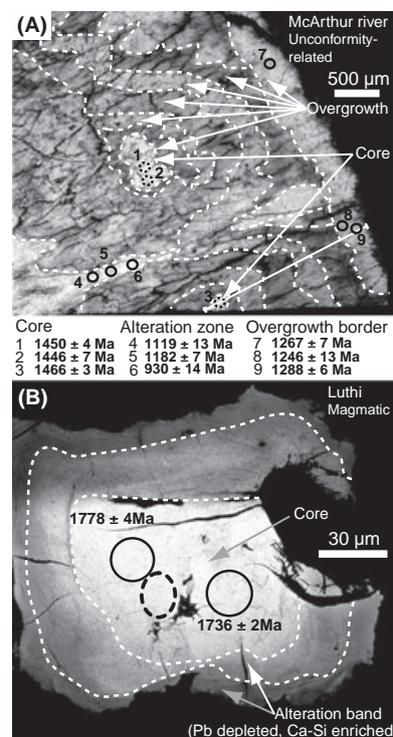


Fig. 2 Back-scattered electron mode images of McArthur River, Canada (A) and Luthi, Finland (B) uranium oxides (brightness correlates with content in radiogenic lead). REE concentrations were measured by SIMS in core zones (dashed circles), following a drastic selection including electron microprobe profiles (white line) and U/Pb dating (full circles) to avoid alteration zones (in A and B) and late overgrowths (in A). In A, U/Pb dating and REE analysis were achieved at the same location (1, 2 and 3). The ages correspond to $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages.

early fractionation of plagioclase in the silicate melt for intrusive deposits (Cuney, 2010). Below 350 °C, the total REE content decreases and a fractionation occurs between REEs due to the crystallographic control of the mineral structure, with preferential incorporation of REEs having a ionic radii close to that of U^{4+} (Tb–Er), leading to a ‘bell shape’ REE pattern centred on Tb to Er. A possible Eu anomaly is visible for some deposit types (synmetamorphic and vein-type for example) and was caused by the reducing conditions during the precipitation of the uranium oxides. However, processes other than pure crystallographic control also influence REE incorpora-

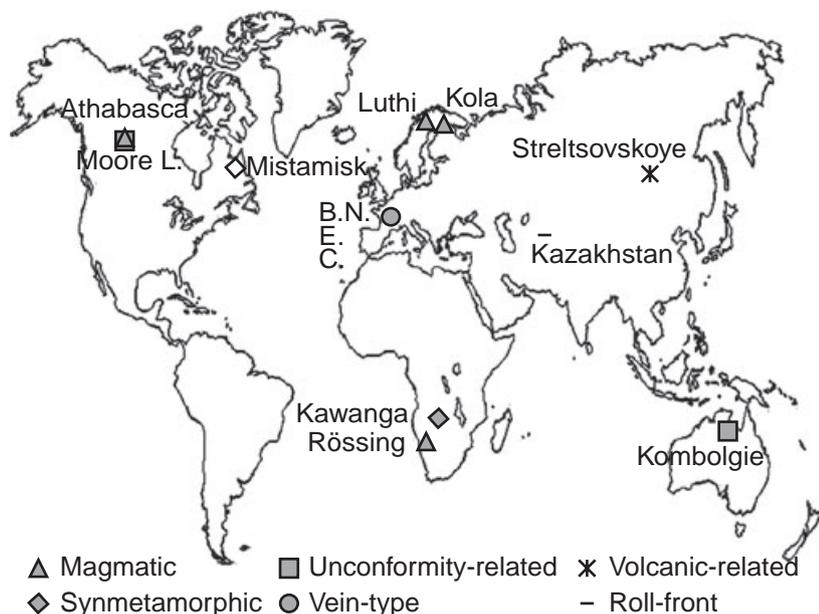


Fig. 1 Geographical location of the different studied uranium deposits. The deposits are classified function of their type (IAEA, 2009). Athabasca and Kombolgie on the map refer respectively to Athabasca and Kombolgie basin deposits, respectively (see Table 1 in Supplementary Material). Moore Lake is a magmatic uranium occurrence within the basement rocks below the Athabasca Basin.

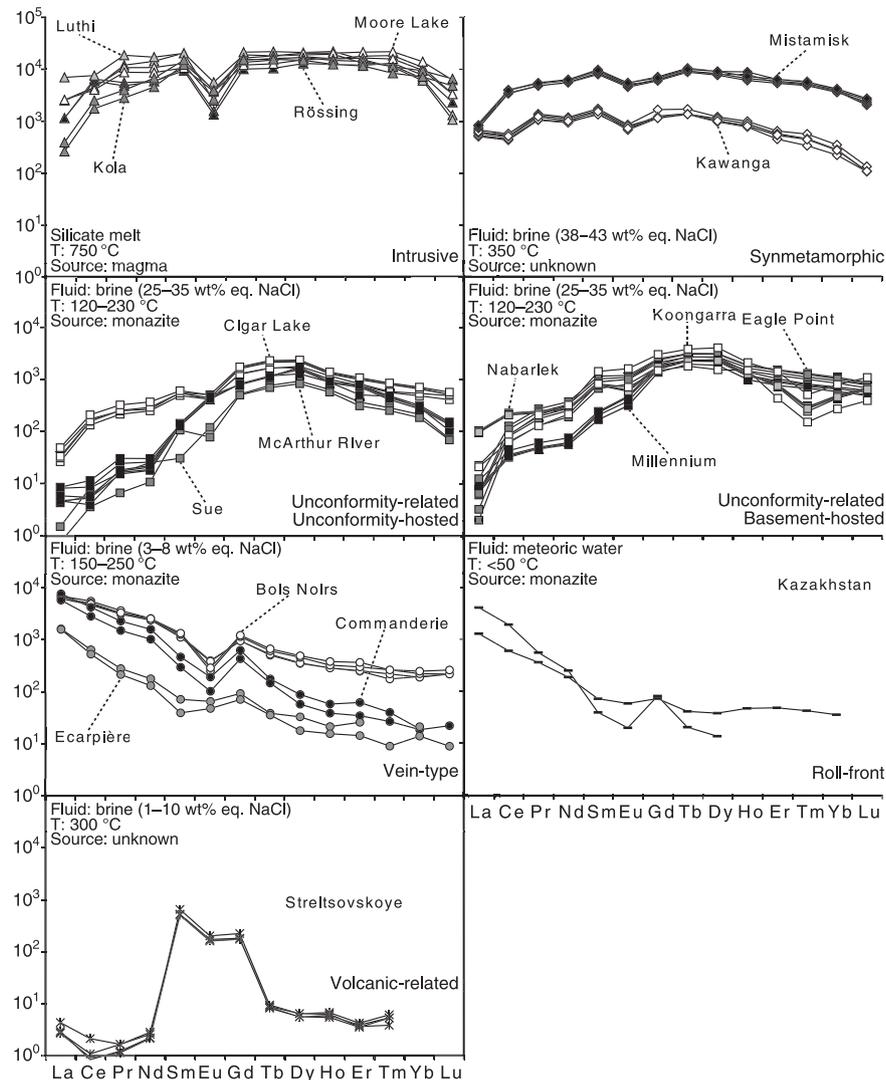


Fig. 3 Chondrite-normalised rare earth element patterns for uranium oxides from six different types of uranium occurrences. For each type, three key genetic parameters are highlighted: nature of the mineralising fluid (*Fluid*), temperature of ore formation (*T*) and source of the REE (*Source*). The given REE source is the proposed-to-be dominant source. The genetic parameters are from references summarised in Table 1 (Electronic Supplementary Material). See Table 2 (Electronic Supplementary Material) for analytical data. For SIMS analysis, Gd and Yb values are calculated from: $Gd^* = 1/3 * Sm + 2/3 * Tb$, $Yb^* = 0.5 * Tm + 0.5 * Lu$ (see Fig. 1 in Electronic Supplementary Material for explanation). Chondrite values are from Anders and Grevesse (1989).

tion in hydrothermal deposits. For unconformity-related deposits, LREE integration into the U-oxide structure is attenuated by the crystallisation of cogenetic LREE-rich Al-Phosphate-Sulphate (APS) minerals (Gaboreau *et al.*, 2007), which preferentially partition the LREE (Fig. 5), leading to LREE-depleted asymmetric bell shape patterns. For vein-type and roll-front deposits, REE abundances in the uranium oxides are highly fractionated and their REE patterns, irrespective of the temperature, mimic those of the host rocks (Fig. 5). This indicates the

dominance of a control by the REE source despite the different geological conditions for both deposit types. In addition, no major fractionation occurs during source leaching, REE transport and uranium oxide crystallisation. This REE behaviour is also exhibited by Variscan fluorite deposits that are contemporaneous with the vein-type deposits described herein (Schwinn and Markl, 2005) and in current geothermal systems (Van Middlesworth and Wood, 1998; Lewis *et al.*, 1998; Fig. 5). The conditions that define a transition between crys-

tallographic-controlled (unconformity-related and synmetamorphic types) and source-controlled (vein and roll-front types) REE patterns in hydrothermal uranium deposits are unclear. Indeed, unconformity-related, vein type and roll-front deposits share relatively low to moderate formation temperature and a common REE source (i.e. monazite). These common characteristics should prefigure similar REE patterns for the three types, which is not the case. However, unconformity-related and synmetamorphic deposits are both formed

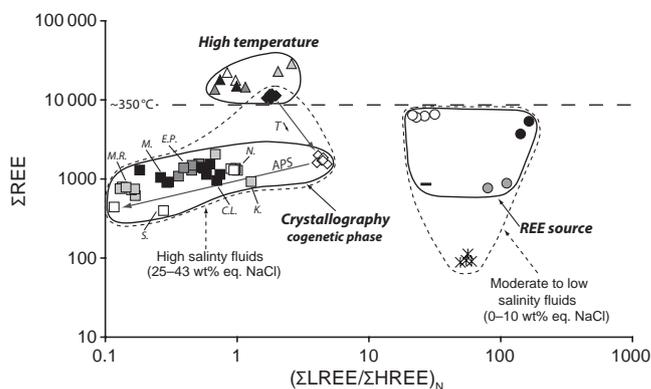


Fig. 4 Rare earth element abundance (ΣREE) vs. REE fractionation ($(\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE})_N$) for analyses presented in Fig. 2 (same symbols used in both figures). ΣREE and $(\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE})_N$ values are shown in Table 2 (Electronic Supplementary Material). The main parameters controlling REE content in the uranium oxides for each deposit type are highlighted (bold italic name and black line). REE abundance in hydrothermal deposit reflects the salinity of the ore fluid (small dashed lines). No REE fractionation ($\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE} \sim 1$) is seen in deposits which formed at $T > 350^\circ\text{C}$ (big dashed line). Below this temperature, the crystallography of uranium oxides is a key parameter. For synmetamorphic and unconformity-related deposits, the REE contents are also dependent of the crystallisation of co-genetic phase (APS). For vein-type and roll-front deposits, the REE source controls the REE pattern (see text for explanation). S.: Sue, M.R.: McArthur River, M.: Millennium, E.P.: Eagle Point, N.: Nabarlek, K.:Koongarra, C.L.: Cigar Lake.

from highly saline brines (25–43 wt% eq. NaCl) while vein-type and roll-front deposits form from relatively low salinity fluids (0–8wt% eq. NaCl). Therefore, the fluid salinity appears to have a strong but still poorly constrained impact on REE fractionation from source leaching, and during REE transport and U-oxide deposition. One of the main questions is the role played by the ligands, especially chlorine in highly saline fluids. None of the above-mentioned parameters can be reasonably proposed to explain the REE patterns of volcanic-related deposits which are characterised by a relative anomalous enrichment of the second REE tetrad (Masuda *et al.*, 1987; McLennan, 1994).

Although a thorough understanding of REE fractionation in U-oxides would require the analysis of REEs in the ore fluid coupled with extensive experimental and thermodynamic data, as for other metals (Lottermoser, 1992), the REEs through their highly specific modes of incorporation provide a key for the metallogenic discrimination of uranium deposits. Indeed, unlike zircons (Hoskin and Ireland, 2000), the variability of the genetic conditions related to the formation of each deposit type yields characteristic signatures for uranium oxides. Two

deposits having the same REE pattern are thus characterised by having similar genetic conditions. This result provides a crucial contribution to the controversial genetic model of the giant Canadian and Australian unconformity-related uranium deposits, the world's largest high grade uranium deposits (Kyser and Cuney, 2008). Similar REE patterns have been obtained in the present study for basement- and sandstone-hosted deposits from the two districts, clearly indicating similar genetic conditions and, therefore, a unique genetic model. This conclusion contrasts with the currently accepted genetic model which proposes a difference in the uranium oxide formation conditions for both sub-types. Until now, two fluid flow models have been proposed for the genesis of U deposits in the Athabasca Basin (described in Fayek and Kyser, 1997 and Kyser and Cuney, 2008). This genetic contrast is mainly based on bulk REE contents in uranium oxides chips (Fayek and Kyser, 1997). In the first model proposed for basement-hosted deposits, oxidising basin-derived brines interact with basement lithologies, resulting in alteration haloes and the reduction of U(VI). In the second model, invoked for unconformity-hosted deposits, the basal brines

behave similarly to the first model, but the reduction of U(VI) is due to mixing between the brines and a reducing basement-derived fluid. The REE content difference between both sub-types resulted in fact from the analysis, by these authors, of recent products of remobilisation of the primary mineralisation by cold oxidising meteoric water (Mercadier *et al.*, 2011) in sandstone-hosted deposits. The approach described in the present study is also particularly suited to resolve ambiguities for other controversial metallogenic provinces, such as the world-class Au-U deposits of the Witwatersrand Supergroup (South Africa), for which a detrital or hydrothermal origin of metals is vigorously debated (Meier *et al.*, 2009). If the uraninites within these sedimentary basins are mostly detrital and originated from the erosion of the surrounding Archean magmatic rocks, the uranium oxides should have a 'flat' REE pattern as described herein for magmatic uranium oxides.

The examples above demonstrate that the proposed microbeam methodologies, which permit very fast and simple analysis on micro-sized zones, are especially suitable for application during exploratory phases, being of primary help in determining the deposit types and thus optimising exploration strategies to newly discovered uranium occurrence.

Development perspectives for forensic purpose

To limit the proliferation of uranium trafficking, the identification of the origin of nuclear material is a major concern for the forensic community (Pajo *et al.*, 2001; Brennecka *et al.*, 2010; Fahey *et al.*, 2010). One of the keys in the fight against illegal nuclear trafficking is to provide markers that unambiguously identify the source of the uranium samples. As demonstrated in our study, the REE composition is one of the most powerful tools to distinguish the uranium deposit type from which a uranium oxide comes from. This approach, combined with isotope studies previously used or proposed (Pajo *et al.*, 2001; Brennecka *et al.*, 2010; Fahey *et al.*, 2010), may become the starting point for a new procedure in nuclear forensics analysis. Future work in this field would be to test the REE signa-

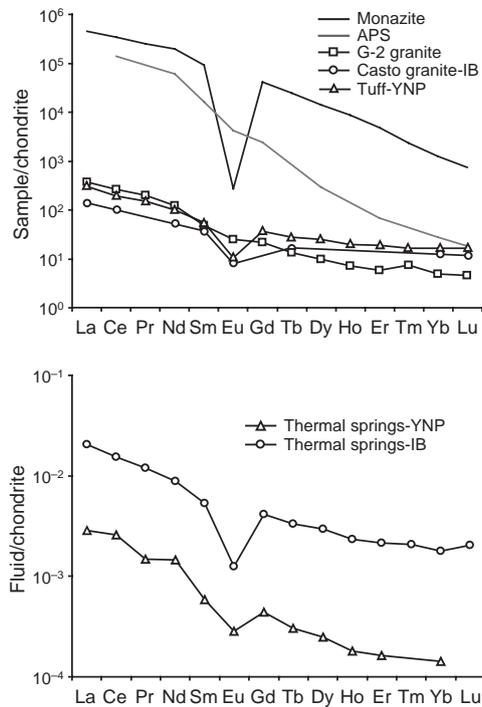


Fig. 5 Examples of chondrite-normalised rare earth element patterns of monazite mineral (*Monazite*), hydrothermal Al-phosphate-sulfate minerals (*APS*), felsic igneous rocks (upper part) and fluids from geothermal systems (*Thermal springs*, lower part). REE patterns of fresh igneous rocks (*Tuff*, *G-2* and *Casto granites*) are controlled by monazite. Note the similar REE pattern of the two geothermal fluids and their igneous host rocks, indicating the lack of REE fractionation between REE during hydrothermal processes, as proposed in the present study for vein-type and roll-front uranium deposits. The crystallisation of APS, light REE-rich cogenetic mineral of uranium oxides in unconformity-related deposits, could explain the light REE-depleted spectra of the uranium oxides from these deposits. IB: Idaho batholith (Van Middlesworth and Wood, 1998), YNP: Yellowstone National Park (Lewis *et al.*, 1998). References for the REE spectra are given in Electronic Supplementary Material. G-2: USGS granite reference material. Chondrite values are from Anders and Grevesse (1989).

ture of the uranium concentrates after uranium mining and milling operations, and to compare it with the original deposit signature.

Conclusions

This study clearly demonstrates that the uranium oxides have REE abundances directly dependant of the geological conditions linked to uranium oxide formation. The uranium oxide REE patterns are a key for a definition of meaningful genetic models. The application of this method to all known uranium deposit types, coupled with conventional isotopic techniques, will therefore greatly improve the understanding of the geology of this complex metal and will help in the discovery of new uranium deposits.

Acknowledgements

We thank CNRS and AREVA for financial support, AREVA for scientific discussions and AREVA and Cameco for sampling - collaboration. M. Cathelineau, P. Boulvais, I.R. Annesley and R.G. Skirrow for fruitful discussions. The authors thank G. Callas, B. Lehmann, H. Hidaka, A. McCready and an anonymous reviewer for their constructive comments and editorial handling.

References

- Alexandre, P. and Kyser, T.K., 2005. Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits. *Can. Mineral.*, **43**, 1005–1017.
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and

solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 197–214.

- Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M. and Deloule, E., 2007. Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostan. Geoanal. Res.*, **31**, 209–225.
- Brennecke, G.A., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Sharp, M.A. and Anbar, A.D., 2010. Natural variations in uranium isotope ratios of uranium ore concentrates: understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **291**, 228–233.
- Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. *Miner. Deposita*, **44**, 3–9.
- Cuney, M., 2010. Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposit types. *Econ. Geol.*, **105**, 553–569.
- Fahey, A.J., Ritchie, N.W.M., Newbury, D.E. and Small, J.A., 2010. The use of lead isotopic abundances in trace uranium samples for nuclear forensics analysis. *J. Radioanal. Chem.*, **284**, 575–581.
- Fayek, M. and Kyser, T.K., 1997. Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *Can. Mineral.*, **35**, 627–658.
- Fayek, M., Harrison, T.M., Ewing, R.C., Grove, M. and Coath, C.D., 2002. O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U-Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chem. Geol.*, **185**, 205–225.
- Fryer, B.J. and Taylor, R.P., 1987. Rare earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chem. Geol.*, **63**, 101–108.
- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P. and Mathieu, R., 2007. Significance of aluminium phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: the Athabasca basin, Canada. *Am. Mineral.*, **92**, 267–280.
- Hidaka, H. and Gauthier-Lafaye, F., 2001. Neutron capture effects on Sm and Gd isotopes in uraninites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 941–949.
- Hidaka, H., Holliger, P., Shimizu, H. and Masuda, A., 1992. Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and implication for their forming processes. *Geochem. J.*, **26**, 337–346.
- Hoskin, P.W.O. and Ireland, T.R., 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, **28**, 627–630.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2009. *World Distribution of*

- Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposits Classification*. IAEA-TECHDOC-1629, 117 pp. IAEA, Vienna.
- Janeček, J. and Ewing, R.C., 1992. Structural formula of uraninite. *J. Nucl. Mater.*, **190**, 128–132.
- Kyser, T.K. and Cuney, M., 2008. Unconformity-related uranium deposits. In: *Recent and Not-So-Recent Developments in Uranium Deposits and Implications for Exploration* (M. Cuney and T.K. Kyser, eds), *Mineral. Assoc. Can. Short Course Ser.*, **39**, 161–219.
- Lewis, A.J., Komninou, A., Yardley, B.W.D. and Palmer, M.R., 1998. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 657–663.
- Lottermoser, B.G., 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. *Ore Geol. Rev.*, **7**, 25–41.
- Maas, R. and McCulloch, M.T., 1990. A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: constraints from Sm, Gd and Nd isotopic studies. *Chem. Geol.*, **88**, 301–315.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takaneta, T., 1987. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types, W and M. *Geochem. J.*, **13**, 19–22.
- McLennan, S.M., 1994. Rare earth element geochemistry and the “tetrad” effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2025–2033.
- Meier, D.L., Heinrich, C.A. and Watts, M.A., 2009. Mafic dikes displacing Witwatersrand gold reefs: evidence against metamorphic-hydrothermal ore formation. *Geology*, **37**, 607–610.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M. and Lacorde, M., 2011. U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. *Miner. Deposita*, **46**, 105–135.
- Pagel, M., Pinte, G. and Rotach-Toulhoat, N., 1987. The rare earth elements in natural uranium oxides. *Monogr. Ser. Miner. Dep.*, **27**, 81–85.
- Pajo, L., Mayer, K. and Koch, L., 2001. Investigation of the oxygen isotopic composition in oxidic uranium compounds as a new property in nuclear forensic science. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **371**, 348–352.
- Schwinn, G. and Markl, G., 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. *Chem. Geol.*, **216**, 225–248.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, **32**, 751–767.
- Van Middlesworth, P.E. and Wood, S.A., 1998. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. *Appl. Geochem.*, **13**, 861–884.

Received 1 March 2011; revised version accepted 5 May 2011

Supporting Information

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article:

Table S1. Description of the uranium occurrences studied for REE chemistry determination.

Table S2. SIMS and LA-ICPMS results for the REE chemistry determination of the studied uranium oxides (results in p.p.m.).

Figure S1. Comparison of the chondrite-normalised rare earth element patterns for uranium oxides from unconformity-related deposits obtained by the previous methods (Fryer and Taylor, 1987; Pagel *et al.*, 1987; Maas and McCulloch, 1990) and the punctual secondary ion mass spectrometry (SIMS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) methods developed for this study.

Please note: Wiley-Blackwell are not responsible for the content or functionality of any supporting materials supplied by the authors. Any queries (other than missing material) should be directed to the corresponding author of the article.